

# MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

# MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER-New York · G. BLIX-Uppsala  
C. DUVAL-Paris · F. FEIGL-Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ-Praha  
P. L. KIRK-Berkeley · H. LIEB-Graz · F. SCHNEIDER-New York  
R. STREBINGER-Wien · C. L. WILSON-Belfast  
M. K. ZACHERL-Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK-Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER-Philadelphia  
R. BELCHER-Birmingham · N. D. CHERONIS-Chicago  
F. HECHT-Wien · W. KIRSTEN-Uppsala · A. LACOURT-Bruxelles  
W. C. McCRONE-Chicago · A. L. THOMPSON-Montreal  
PH. W. WEST-Baton Rouge · M. L. WILLARD State College

SCHRIFTFÜHRUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL-Wien

BAND XXXIX, ZWEITES HEFT

MIT 17 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 4. APRIL 1952



WIEN  
SPRINGER-VERLAG

1952

Die Zeitschrift

# „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta“

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 400–500 Druckseiten vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als 1½ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

*Editors of "Mikrochemie", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA.  
(Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)*

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

*Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queens University, Belfast*

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

*Prof. Clément Duval, Laboratoire de Chimie B, Sorbonne, 1, rue Victor Cousin, Paris, 5*

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

*Prof. Dr. M. K. Zachar, Wien, I., Mülkerbastei 5*

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

XXXIX. Band

2. Heft

## Inhaltsverzeichnis

Seite

|                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Alvarez Querol, M. C. Unexpensive and Useful Apparatus for Ultra-microanalysis .....                                             | 117 |
| Alvarez Querol, M. C. Microdetermination of Aluminum as Oxinate ...                                                              | 121 |
| Alvarez Querol, M. C. Manganometric Microtitration of Iron .....                                                                 | 126 |
| Werner, I. The Identification of Small Amounts of Sugars by Means of X-ray Diffraction Patterns .....                            | 133 |
| Beck, G. Die zeitlich differenzierte percuprimetrische Titration von Proteinen mit Hilfe des Photometers .....                   | 147 |
| Ballezo, H. und H. Muthenthaler. Die Anreicherung und mikromaßanalytische Bestimmung des Strontiumions in Mineralwässern .....   | 152 |
| Kainz, G. Über eine neue Ausführungsform der gravimetrischen Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff .....               | 166 |
| Gottlieb, A. Zur Bestimmung kleinster Eisenverunreinigungen in Rein-kupfer .....                                                 | 176 |
| Matas, C. L. Le polymorphisme du pierate d'atropine .....                                                                        | 187 |
| Kuffner, F. und W. Gruber. Prozenttabellen organischer Verbindungen                                                              | 190 |
| Pollard, A. J., L. I. Braddock, and Mary L. Willard. The Calibration of a Micrometer Eyepiece for the Determination of 2 E ..... | 192 |
| Wildenstein, R. Altération de l'amianté sodé .....                                                                               | 194 |

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Instituto Nacional de Enseñanza Media, Avila.

## Unexpensive and Useful Apparatus for Ultramicroanalysis.

By

M. C. Alvarez Querol.

With 3 figures.

*(Received September 3, 1951.)*

Some laboratories find great difficulty in introducing microgram methods of analysis because of the high price or difficulties in construction of the necessary tools. With a little ingenuity this can be overcome with home made apparatus.

There follow descriptions of a manipulator, a microsyringe for control of micropipettes and a moist chamber.

In the Microchemical Laboratory of the Queen's University of Belfast a couple of manipulators were constructed with the racks, pinions and screws of old microscopes out of use and they worked quite well<sup>1</sup>.

The present author has used a manipulator constructed in the workshop of the Technical College of Avila (Spain) (Figs. 1, 2).

The base is taken from an old electric fan, in the middle of which there is a brass cylinder (60 mm diameter, 50 mm height) carrying within it another brass cylinder with a helical screw (3 mm pitch) in its lower part, which is worked by a worm (13, fig. 2), to give a smooth rotating movement which is useful especially when the mechanical stage of the microscope does not rotate. Another coaxial cylinder has a rack cut on its external surface permitting the coarse adjustment of height by means of a pinion. The fine adjustment can be easily obtained by means of a wheel (60 mm diameter) that moves a large screw (3 mm pitch) which has an engraved channel for keying it by a little internal piece, to avoid its rotation when the wheel is worked. By this arrangement it is possible to modify the height by operating the wheel. On the top of the large movable screw there is, tightly fixed, a carriage of steel with a piece that has a transverse movement when one works a horizontal

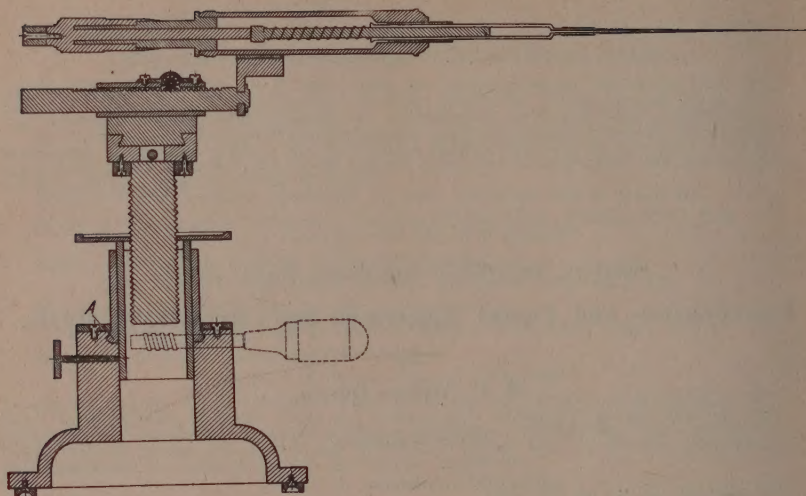


Fig. 1.

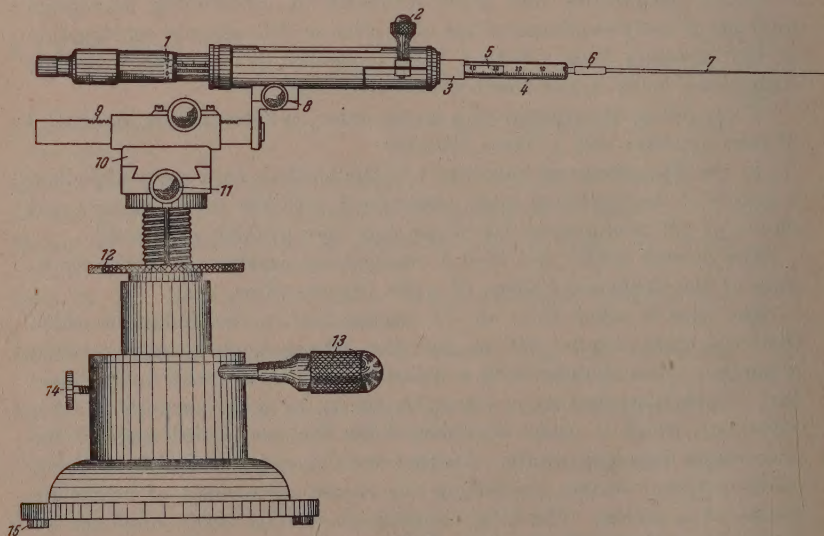


Fig. 2.

- 1 Micrometer
- 2 Screw for fitting the syringe
- 3 Rubber protection of the syringe
- 4 Syringe
- 5 Plunger
- 6 Rubber tube connecting the micropipette
- 7 Micropipette

- 8 Screw for fixing the syringe's sleeve
- 9 Rack and pinion, advance movement
- 10 Carriage for transversal movement
- 11 Worm to work the carriage
- 12 Wheel for fine adjustment of height
- 13 Worm for rotation
- 14 Screw for fixing the height

15 Rubber feet.

worm of very fine pitch. To this movable piece is fixed a rack and pinion of 1 mm pitch which allows a 6 cm throw perpendicular to the other movement.

The microsyringe is fixed at the end of the rack.

*Microsyringe.* (1 to 7 Fig. 2) The method of *Benedetti-Pichler*<sup>2</sup> for transmitting pressure to the micropipette was found very troublesome and it is more convenient to use a micrometer syringe. This one constructed for us is very similar to the "AGLA" type from the Burroughs Wellcome Co.<sup>1</sup>, and consists of a good syringe (1 ml) 9 cm long, inserted into a sleeve of brass with a micrometer at the end. The movements of the micrometer are transmitted to the plunger of the syringe. Between the cylinder of the syringe and its plunger there is placed a spring. When the micrometer reverses the spring works so that contact between the plunger of the syringe and that of the micrometer is never broken.

Rotation of the micrometer to the right expels liquid from the micropipette while movement to the left draws in liquid.

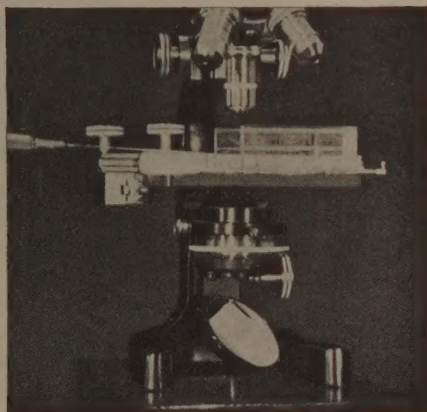


Fig. 3.

*Moist Chamber.* Fig. 3 shows the moist chamber

mounted on the stage of the microscope. It is a modification of the model used in the Queen's University of Belfast<sup>1</sup>. Its dimensions are  $6 \times 6 \times 3$  cm. It is constructed of transparent plastic. The cover, of glass, is inserted in channels cut in the inside of the walls. Other channels, nearer to the bottom, permit the cover to be lowered for work with higher magnifications.

Wide channels engraved at the bottom hold strips of filter paper moistened with water to maintain a saturated atmosphere.

The size is very convenient for fitting it on the mechanical stage of the microscope. If the stage rotates the work is easier. If it does not the fourth motion of the manipulator (rotation) is very useful.

The operation of bringing microcones into position in front of the micropipette is made easier by a wire fixed to the carrier. The carrier is fixed with wax to the bottom of the chamber and by gentle movement the wire one can get small angular movements of the carrier.

### Summary.

Descriptions are given of a micromanipulator, a microsyringe and a moist chamber which are useful for work on the ultramicro scale and fairly unexpensive.

### Zusammenfassung.

Ein Mikromanipulator, eine Mikroinjektionspipette und eine Feuchtigkeitskammer für ultramikrochemisches Arbeiten werden beschrieben, deren Herstellung mit geringen Kosten möglich ist.

### Résumé.

Description d'un micromanipulateur, d'une microseringue et d'une chambre humide, convenables pour travailler à l'échelle ultramicro et tout à fait bon marché.

### Bibliography.

- <sup>1</sup> C. L. Wilson, Royal Institute of Chemistry Monograph, No. 4, 23 (1950).
- <sup>2</sup> A. A. Benedetti-Pichler, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed., **12**, 233 (1940).

Instituto Nacional de Enseñanza Media, Avila.

## Microdetermination of Aluminum as Oxinate.

By

M. C. Alvarez Querol.

(Received September 3, 1951.)

### Introduction.

The gravimetric estimation of aluminum on the microscale using the well known method of precipitation as 8-hydroxyquinolate was first proposed by A. A. Benedetti-Pichler<sup>1</sup> whose method was later modified by Hecht and Krafft-Ebing<sup>2</sup>.

Benedetti-Pichler's procedure has a number of disadvantages:

a) The use of a 5 per cent 8-hydroxyquinoline solution containing 12 per cent of acetic acid makes necessary the use of a great excess of ammonium acetate when adjusting the  $p_H$ , more specially since the solution of ammonium salt recommended, 2 M (154 g/liter), is a very dilute one. Very often a large volume of solution is obtained after the  $p_H$  is adjusted. If sufficient excess of reagent to ensure quantitative precipitation is not used, with a view to avoiding the large bulk, the consequences are even worse. When performing the first analysis of an unknown this danger is particularly great.

b) The precipitation is carried out at 100° C. In normal macro work it is as a rule advisable to precipitate with this reagent either at room temperature, heating afterwards at 60–70° C (the reagent melting point is 75° C) to cause crystallisation of the precipitate, or to add the reagent directly to a solution at 50–60° C.

c) When the precipitation is ended Benedetti-Pichler recommends boiling again for ten minutes. This practice presents the danger not only of an increase of the solution of the precipitate but also of a decomposition of the reagent in excess.

d) The washing is carried out with warm water. Turbidity is often observed on cooling the wash water from the oxinate, but this is harmless being due to excess of reagent and disappearing on warming. However

if the filtration is carried out before cooling the cloudiness does not disappear on warming and if more reagent is added there is further precipitation in the filtrate. A further filtration of this solution, which is possible in ordinary scale, is out of the question in the micro-procedure.

e) Finally the method of adjusting the  $p_H$  by adding ammonium acetate in a quantity which one must calculate accurately for each analysis is rather troublesome.

The most important modifications to this method proposed by *Hecht* and *Krafft-Ebing*<sup>2</sup> are:

1. The reagent solution is 4 per cent instead of 5 per cent. This solution requires only 8 per cent of acetic acid instead of the 12 per cent needed by the other. The solubility of aluminum oxinate is consequently reduced since it is very considerably affected by the free acetic acid (its concentration should never be more than 2 per cent in the test solution).

2. The ammonium acetate is a 50 per cent solution instead of a 15 per cent solution. In this way it is possible to use two or three times excess of precipitant without danger of an error derived from free acetic acid, and the adjustment of  $p_H$  can be made with a small amount of ammonium acetate solution.

3. To ensure quantitative precipitation, ammonia (1:2) is added drop by drop with stirring until a light yellow-white cloudiness indicates that the reagent is beginning to precipitate. This cloudiness disappears on adding a few drops of dilute acetic acid.

The first two modifications are quite simple but the last one is not easy to carry out because the bulk of the intense yellow precipitate makes it impossible to see the cloudiness of the reagent. In addition there is a great danger of passing the correct  $p_H$  when the acetic acid is added to redissolve the precipitated reagent.

Finally we may quote here as an indication of the disagreement in the literature on the oxinate method for aluminum that *Welcher*<sup>3</sup> recommends that a little tartaric acid should be added before adjusting the  $p_H$ . It is however well known that in solutions containing tartrates it is possible to isolate aluminum, which will remain in solution, from zinc, copper, cadmium and magnesium, which precipitate<sup>4</sup>.

All these points suggest that it is worth while to devise a method for estimating small amounts of aluminum as oxinate.

### Experimental part.

#### *Reagents.*

Hydrochloric acid, 10 per cent.

Ammonium acetate, 50 per cent.

Ammonia, 20 per cent.

Bromeresol purple, indicator solution.

8-hydroxyquinoline, 4 per cent. The quality of the reagent should be tested as described by *Rosin*<sup>5</sup>. 4 g of oxine are dissolved by warming gently in 8 ml of acetic acid followed by dilution to 100 ml with water.

### *Procedure.*

Following all the requirements of this type of weighing, 15–20 mg of alum were weighed into a microbeaker which had been dried with its asbestos filter stick at 135–140° C and tared with another beaker and filterstick.

The beaker was placed in the hole of a heating block (75° C thermometer reading) and 3 ml of 10 per cent HCl (60 drops) were added with a teat-pipette. When the solution of the alum was complete and the temperature was 60–65° C a slight excess of precipitant was added (20–30 drops) and the beaker was placed again in the heating block. After 2 minutes heating the beaker was removed and ammonium acetate (50 per cent) added drop by drop while stirring. A cloudiness soon appeared and the addition of ammonium acetate was immediately stopped. Two drops of bromeresol purple were added (yellow–5.2: 6.8–purple) and ammonia (20%) was added dropwise, stirring after each drop until the change of colour of the indicator took place. The purple was rapidly masked by the bulk of yellow precipitate but there was sufficient time to see the change of colour distinctly. At this pH of about 6.8 the precipitation should be quantitative. If the supernatant liquid was yellow, enough reagent had been added. The precipitate was digested for 10 minutes at 70° C in the heating block and was allowed to stand during half an hour without further heating. It was then filtered through the *Emich* filter stick, when cool, applying very light suction. The height of the filtering support was maintained so that the filter dipped only 2–3 mm into the liquid avoiding removal of the precipitate as much as possible. The bulkier the precipitate, the greater is the danger of adsorption of precipitant. That is to say, it is greater in the ordinary scale procedure than here. Since the filtration is carried out with cool solution there is more danger of adsorption so that more washings are required. These must be done with warm water.

About 7 ml of water were warmed in the heating block (thermometer reading 80–90° C). Taken the same precautions as during the filtration the precipitate was washed with five portions of 1 ml (20 drops) of water.

Under these conditions, cool filtration and warm washing, the precipitate aged itself during the digestion and subsequent cooling sufficiently to give a perfect crystalline structure and to reduce its solubility to a minimum. Washing with warm water will dissolve adsorbed reagent but will remove only a very small part of the actual precipitate.

When the filtration was finished the beaker and filter stick were wiped with chamois and dried at 130–140° C.

### Experimental.

a) Following *Benedetti-Pichler's*<sup>1</sup> method. Precipitation at 100° C. Reagent 5 per cent. Adjustment of  $p_H$  with ammonium acetate 2 M. Filtration and washings with hot solutions. Unknown  $AlK(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ :  $Al\%$  = 5.69.

| Sample<br>mg | Oxinate<br>mg | Al%  | Mean | Deviation<br>from mean | Average deviation<br>from the mean | Mean error      |
|--------------|---------------|------|------|------------------------|------------------------------------|-----------------|
| 13.88        | 13.09         | 5.54 | 5.55 | 0.01                   | 10 p. p. 1000                      | — 25 p. p. 1000 |
| 15.26        | 14.20         | 5.46 |      | 0.09                   |                                    |                 |
| 17.32        | 16.50         | 5.58 |      | 0.03                   |                                    |                 |
| 16.36        | 15.60         | 5.60 |      | 0.05                   |                                    |                 |

b) Following the method described above. Precipitation at 60–70° C. Reagent 4 per cent. Adjustment of  $p_H$  by ammonium acetate 50 per cent, bromeresol purple and ammonia 20 per cent. Ten minutes digestion at 60–70° C. Half an hour cooling. Cool filtration. Warm washing (70° C).

| Sample<br>mg | Oxinate<br>mg | Al%  | Mean | Deviation<br>from mean | Average deviation<br>from the mean | Mean error       |
|--------------|---------------|------|------|------------------------|------------------------------------|------------------|
| 14.64        | 14.02         | 5.62 | 5.67 | 0.05                   | 5 p. p. 1000                       | — 3.5 p. p. 1000 |
| 19.60        | 18.94         | 5.67 |      | 0.00                   |                                    |                  |
| 17.46        | 17.02         | 5.72 |      | 0.05                   |                                    |                  |
| 15.47        | 14.90         | 5.65 |      | 0.02                   |                                    |                  |

*Notes.* Other determinations were made using the *Pregl* filter. This method is not however advisable because the precipitate blocks the siphon and it is rather difficult to get it free from the small particles of precipitate.

In the third estimation quoted in the table only two washings with 1.5 ml (30 drops) were done. This is the only result higher than the theoretical value.

### Summary.

A revised method for the gravimetric micro-estimation of aluminium with 8-hydroxyquinoline is proposed. Modification of the procedure of *Benedetti-Pichler* yields results which are closer to the theoretical value.

### Zusammenfassung.

Eine abgeänderte gravimetrische Mikrobestimmungsmethode für Aluminium mittels 8-Oxychinolin wird vorgelegt. Eine Modifikation des Verfahrens von *Benedetti-Pichler* ergibt Resultate, die den theoretischen Werten besser entsprechen.

### Résumé.

On propose une méthode révisée pour le microdosage gravimétrique de l'aluminium par l'oxine. Une modification du procédé de *Benedetti-Pichler* conduit à des résultats qui sont mieux en accord avec la valeur théorique.

### Bibliography.

- <sup>1</sup> *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. Pregl-Festschrift, 9 (1929).
- <sup>2</sup> *F. Hecht* and *H. Krafft-Ebing*, Mikrochem. 15, 45 (1934).
- <sup>3</sup> *F. J. Welcher*, Organic Analytical Reagents. Vol. I., Van Nostrand, 1947.
- <sup>4</sup> *R. Berg*, Z. analyt. Chem. 71, 370 (1927); *I. M. Kolthoff* and *E. B. Sandell*, Textbook of Quantitative Analysis. MacMillan Co. 1947. p. 327.
- <sup>5</sup> *J. Rosin*, Reagent Chemicals and Standards. Van Nostrand, 1946. p. 206.

Instituto Nacional de Enseñanza Media, Avila.

## Manganometric Microtitration of Iron.

By

M. C. Alvarez Querol.

(Received September 3, 1951.)

The manganometric microtitration of iron has been satisfactorily carried out by *Knop* and *Kubelková*<sup>1</sup> who have devised a method for estimating 1 mg of metal with an error of about 0.1 per cent, and 0.1 mg with errors of 0.2 to 0.4 per cent, even in hydrochloric solution. The authors claim that an excess of manganous ion permitted the titration in hydrochloric acid solution without difficulty.

To obtain a sharp end point they were forced to use a redox indicator, because of the dilute (0.01 N) reagent employed. The results were very good with the triarylmethane group indicators, that preferred being "setoglaucin O". For titrations in hydrochloric solutions, it is stated that if the ferric ion reduction is carried out by stannous chloride the end point, identified with a change of colour from yellow to orange red, is perfectly clear since neither stannic chloride nor mercurous chloride precipitate have any action on the indicator.

The indicator error is less than 0.1 per cent.

o-Phenanthroline has been also successfully used in manganometric titrations. First proposed by *Walden*, *Hammett* and *Chapman*<sup>2</sup>, it was applied by *Willard* and *Young*<sup>3</sup> to the direct estimation of chromium and vanadium in steels. The first users pointed out that there is no difficulty in estimating very small amounts of iron with an accuracy of 0.05 per cent. The colour change is very clear being from strong orange red to a light blue shade in sulphuric solution, or to the characteristic yellow of the hydrochloric-iron complex, when the latter acid is employed.

The only advantage of the manganometric titrations with a redox indicator over the commonly used method of indicating by excess of reagent is the possibility of titrations of iron when strongly coloured ions are present. *Knop* estimated 0.1 g of iron with 3.0 g of nickel or 1.0 g of cobalt with an accuracy of 0.1-0.2 per cent.

Also in microtitrations when the solutions are diluted instead of proceeding by reduction of the size of apparatus and volumes of solutions on the same scale as the sample, the end point is more easily recognised with redox indicators.

In the following work the orthodox microanalytical mode of adaptation, that is, keeping unchanged the concentrations of the macro scale, has been employed.

a) As a control the cerimetric titration of ferrous ion reduced in the silver reductor was used. This method is free from any objection. The employment of the silver microreductor was first described by *C. J. van Nieuwenburg* and *H. H. Blumendal*<sup>4</sup> and having been studied by *Edmond* and *Birnbaum*<sup>5</sup> as well as by *A. F. Colson*<sup>6</sup> its performance in the iron titration can be considered as perfect.

The other titrations studied were:

b) With 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ . Silver reductor. End point by excess reagent.

c) With 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ .  $\text{SnCl}_2$  as a reductor. End point by excess of reagent.

d) With 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ .  $\text{SnCl}_2$  as a reductor. o-Phenanthroline as indicator.

e) With 0.1 N cerate.  $\text{SnCl}_2$  as a reductor. The same indicator.

All the titrations were carried out in hydrochloric solution.

### Apparatus.

*Improved Szent-György micropipette*<sup>7</sup>. A syringe has been fitted to the side arm of the earlier type for better control of the liquid. Its use and calibration is described by *Shere*<sup>7</sup>. The meniscus corrections from mercury to water are:

| Bore of tube<br>mm | Correction<br>ml |
|--------------------|------------------|
| 1                  | 0.0023           |
| 2                  | 0.0047           |
| 3                  | 0.0091           |

The pipette used in this investigation had a volume of 0.752 ml (mean of three calibrations after applying the temperature and meniscus corrections).

*Winteringham* microburet<sup>8</sup> or horizontal microburet of *Benedetti-Pichler*<sup>9</sup>. The first one is more pleasant to work with.

*Silver Microreductor*. As described by *C. J. van Nieuwenburg*<sup>4</sup>.

The reductor should always be maintained full of HCl (10 per cent) 2 mm above the silver column. Even so the silver is converted slowly to  $\text{AgCl}$ . The top of the column turns black after some time. It is convenient to regenerate the silver by immersing a zinc wire to touch the column when the reductor is full of sulphuric acid.

## Reagents.

1. 0.1 N ammonium hexasulphato-cerate.
2. *Ferriin indicator solution*. 0.025 M solution of tri-ortho-phenanthroline ferrous sulphate. Dissolve 0.15 g of o-Phenanthroline in 10 ml of  $\text{FeSO}_4$  0.025 M.
3. Stannous chloride solution. 0.5 g of metallic tin, tested for absence of iron, is dissolved in 3 ml of HCl (2:1). When the gas evolution is finished, dilute to 100 ml with boiled HCl (1:3).
4. Saturated mercuric chloride.
5. Preventive solution (more concentrated in manganous salt than the usual *Zimmermann-Reinhardt* solution). The following composition is advised:

|                                                 |        |
|-------------------------------------------------|--------|
| $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ..... | 20 g   |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ conc. ....              | 13 ml  |
| $\text{H}_3\text{PO}_4$ conc. ....              | 13 ml  |
| Water to .....                                  | 100 ml |

A test solution of ferric alum was used. 4.32 g of the salt were dissolved in 100 ml of 10 per cent hydrochloric acid. The solution contains about 5 mg of iron per ml.

## Titrations.

- a) With cerate after reduction in the silver reductor.

The reductor was fitted to the suction line. The column was, as usual, filled with 10 per cent HCl.

A pipette full (0.752 ml) of ferric solution was added to the reductor. The liquid was passed through the column applying suction to maintain a rate of flow of about 0.4 ml per minute (one drop every ten seconds). When the level of liquid in the reductor was 2 mm above the silver column the suction was broken. The pipette was washed with 0.5 ml (10 drops) of 10 per cent HCl, and the wash liquid added to the reductor. The liquid was drawn through with further suction. The pipette was washed twice more with HCl (10 per cent) passing the washings through the reductor as before.

Table I. Titration with  $\text{Ce}^{4+}$  0.1 N. Silver reductor. Indicator correction 0.005 ml. Pipette: 0.752 ml.

| $\text{Ce}^{4+}$<br>ml | Fe<br>mg | Mean | Deviation<br>from mean | Average deviation<br>from the mean |
|------------------------|----------|------|------------------------|------------------------------------|
| 0.704                  | 3.93     | 3.91 | 0.02                   | 2.5 p. p. 1000                     |
| 0.698                  | 3.90     |      | 0.01                   |                                    |
| 0.700                  | 3.91     | 3.91 | 0.00                   |                                    |
| 0.696                  | 3.89     |      | 0.02                   |                                    |

The volume of liquid was now about 5 ml. This was titrated with standard cerate solution, a constant amount of ferroin indicator being added from a capillary, and the end point being from orange-red to yellow. The colour change is very sharp.

The indicator correction is 0.005 ml of 0.1 N solution.

Table I summarises the results of four titrations.

b) With 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ . Silver reductor. End point by excess of reagent.

The reduction was performed exactly as before.

To the reduced solution (about 5 ml in volume) was added 1 ml of preventive solution for each milligram of iron, this is to say, 4 ml in the present case. The solution was diluted to 15 ml with boiled water. With such a large volume mechanical stirring was not efficient and a current of carbon dioxide gave better mixing. The end point was determined by comparison with a colour standard: 0.3 ml of  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  solution (0.4 g in 10 ml water) diluted to 15 ml. The indicator correction is 0.003 ml of 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  solution.

Table II. Titration with 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ . Silver reductor. Indicator correction 0.003 ml. Pipette: 0.752 ml.

| $\text{KMnO}_4$<br>ml | Fe<br>mg | Mean | Deviation<br>from mean | Average deviation<br>from the mean |
|-----------------------|----------|------|------------------------|------------------------------------|
| 0.710                 | 3.97     | 3.96 | 0.01                   | 2.5 p. p. 1000                     |
| 0.706                 | 3.95     |      | 0.01                   |                                    |
| 0.709                 | 3.96     |      | 0.00                   |                                    |
| 0.705                 | 3.94     |      | 0.02                   |                                    |

The error with respect to titration (a) is + 12 p. p. 1000. The average deviation from the mean is the same as in the cerimetry, but the results are higher.

c) With  $\text{KMnO}_4$ .  $\text{SnCl}_2$  as reductor. End point by excess of reagent.

One pipette full of the ferric solution was placed in a comparatively large microbeaker (about 2 cm  $\varnothing$  by 6 cm height) because of the large dilution required for this titration. The pipette was washed three times with 10 per cent HCl and the washings were collected in the microbeaker. It was placed in a heating block (115° C) until boiling. After removal, HCl was added dropwise. As decolorisation was approached the addition was made very slowly, intervals of 1 to 2 minutes being allowed between the last few drops. The liquid was maintained nearly at 100° C through-

out the addition. The walls were rinsed with a few drops of boiled water and 4 ml (1 ml/mg Fe) of preventive solution 6. After passing a current of carbon dioxide another drop of stannous chloride was added and the solution was boiled for 2 minutes. The solution was cooled by dipping the beaker into a larger vessel of water without interrupting the flow of carbon dioxide.

At this stage 0.3 ml of mercuric chloride solution were added. If the reduction was properly carried out, that is to say, if too much stannous chloride had not been added, a slight cloudiness appears after some minutes. If the  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  precipitate was more than a slight cloudiness the experiment was discarded and repeated with addition of less reductant solution. The solution was diluted with 5–7 ml of cold boiled water and titrated as before. The end point was taken when a pink colour persisted for more than ten seconds. This colour gradually fades owing to slow reaction between  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{KMnO}_4$ .

The indicator correction is determined by a blank carried out with a pipette full of the ferric solution, 4 ml of the preventive one, 2 ml of HCl (10 per cent), 1 drop of stannous chloride and 0.3 ml of mercuric chloride solution, diluted to the same volume as the test solution with boiled water. As a mean of 4 blanks the correction was estimated to be 0.007 ml of 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ .

Table III. Titration with 0.1 N  $\text{KMnO}_4$ .  $\text{SnCl}_2$  as reductant. Indicator correction 0.007 ml. Pipette: 0.752 ml.

| $\text{KMnO}_4$<br>ml | Fe<br>mg | Mean | Deviation<br>from mean | Average deviation<br>from the mean | Error<br>with respect to (a) |
|-----------------------|----------|------|------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| 0.705                 | 3.94     | 3.93 | 0.01                   | 5 p. p. 1000                       | + 5 p. p. 1000               |
| 0.702                 | 3.92     |      | 0.01                   |                                    |                              |
| 0.709                 | 3.96     |      | 0.03                   |                                    |                              |
| 0.700                 | 3.91     |      | 0.02                   |                                    |                              |

The average deviation from the mean is not as good as in case (b) because the results are affected by the amount of reductant used, but the relative mean error with respect to titration (a) is smaller. This can be explained as arising from compensation due to the use of an excess of permanganate on the one hand and incomplete reduction of small amounts of ferric iron by the stannous chloride on the other. The latter phenomenon was realised by *Knop*<sup>1</sup>.

d) and e) Titrations with  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{Ce}^{4+}$  respectively. Reduction with  $\text{SnCl}_2$ . Ferroin as indicator.

The results of this experiments are not quoted because they are unsatisfactory. Using the same amount of indicator as in titration (a)

the red colour faded gradually; before half the amount of reagent solution had been added the colour had disappeared. Using five times the amount of indicator the end point was recognisable but not very clear. The relative errors of these titrations were roughly + 3 to + 5 per cent with respect to (a). The observation of *Lang*<sup>10</sup> that the end point is disturbed by adsorption of the indicator by the  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  precipitate was confirmed.

### Observations.

1. The titration of iron with 0.1 N  $\text{KMnO}_4$  on the milligram scale can be carried out satisfactorily. For the preliminary reduction of ferric ion either the silver reductor or  $\text{SnCl}_2$  may be used.

2. Both methods give high results. As against cerimetric titrations after reduction with silver the results are 1.2 per cent and 0.5 per cent high.

3. The preventive solution should have a higher concentration of manganous ions than the classical *Zimmerman-Reinhardt* solution. It is advisable to use 1 ml of solution per mg of iron.

4. Cerimetric and manganometric titrations which depend on reduction by  $\text{SnCl}_2$  and estimation of the end point with ferroin do not give a satisfactory result.

### Summary.

Certain methods of estimating very small amounts of iron (about 4 mg) in hydrochloric solution have been tested. The best results are obtained by manganometric titration of a solution reduced by stannous chloride. No indicator is needed if 0.1 N reagent is employed, but running a blank seems to be advisable. The errors in this method are even smaller than using the same oxidant after reduction in the silver microreductor.

Full directions for the performance of this titration are given.

### Zusammenfassung.

Einige Verfahren zur Bestimmung kleiner Eisenmengen (etwa 4 mg) in salzsaurer Lösung wurden geprüft. Die besten Ergebnisse wurden durch manganometrische Titration von mittels Zinn(II)-chlorid reduzierten Lösungen erhalten. Bei gleichzeitiger Ausführung von Blindproben und Verwendung von 0,1-n Kaliumpermanganat ist kein Indikator nötig. Die Fehler dieser Methode sind geringer als nach Reduktion in einem Mikro-Silber-Reduktor und Anwendung desselben Oxydationsmittels. Genaue Vorschriften für die Ausführung dieser Verfahren werden mitgeteilt.

### Résumé.

On a essayé toutes les méthodes pour doser en solution chlorhydrique de très petites quantités de fer (environ 4 mg). Les meilleurs résultats s'obtiennent par titrage manganométrique d'une solution réduite par le chlorure stanneux. Aucun indicateur n'est nécessaire si l'on emploie un réactif 0,1 N, mais il est recommandé d'effectuer un essai témoin. Les erreurs produites

par cette méthode sont souvent plus petites qu'en utilisant les mêmes oxydants après réduction dans le microréducteur à argent. On donne le mode opératoire complet pour l'exécution de ce titrage.

#### Bibliography.

- <sup>1</sup> J. Knop and Olga Kubelková, *Z. analyt. Chem.* **85**, 401 (1931).
- <sup>2</sup> G. H. Walden, L. P. Hammett and R. P. Chapman, *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 3908 (1931).
- <sup>3</sup> H. H. Willard and P. Young, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.* **6**, 48 (1934).
- <sup>4</sup> C. J. van Nieuwenburg and H. H. Blumendal, *Mikrochem.* **18**, 39 (1935).
- <sup>5</sup> S. M. Edmond and N. Birnbaum, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.* **12**, 60 (1940).
- <sup>6</sup> A. F. Colson, *Analyst* **70**, 255 (1945).
- <sup>7</sup> M. C. Alvarez Querol, *Fundamentos de Química Analítica en Micro y Ultramicro Escalas*. Aguilar. Madrid. 1950.
- <sup>8</sup> C. Winteringham, *Analyst* **70**, 173 (1945).
- <sup>9</sup> A. A. Benedetti-Pichler, *Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis*. J. Wiley & Sons. New York. 1942.
- <sup>10</sup> R. Lang, *Neuere maßanalytische Methoden*. F. Enke. Stuttgart. 1937.

From the Institute of Medical Chemistry, Uppsala, Sweden.

## **The Identification of Small Amounts of Sugars by Means of X-ray Diffraction Patterns.**

By

**Ivar Werner.**

With 3 figures.

*(Received November 21, 1951.)*

It is a surprising fact that in sugar analysis X-ray identification has been used only occasionally and by very few workers<sup>8, 11, 20</sup>. The X-ray method has several obvious advantages. The amount of material needed is small; as a rule no more than a few milligrams are required. The material used for the identification procedure is not changed or lost. Furthermore, considerable amounts of impurities may be present without affecting the powder diagram. Finally, if the specimen examined is a mixture of crystalline substances, the patterns are superimposed on each other in such a way that it is often possible to identify both of them. A minor disadvantage is that X-ray identification, of course, does not distinguish between *D*- and *L*-forms.

In the analysis of carbohydrates in biological material, paper-partition-chromatography has proved to be of very great value. However, the position of a "reducing spot" cannot be accepted as definite evidence of the identity of a sugar. The author has found the X-ray powder diagrams of the sugars, isolated chromatographically or in other ways, to be an excellent means for their final identification.

The X-ray powder diagrams of the monosaccharides have not previously been described, except those of the glucoses<sup>19</sup>, and, in general, the existing X-ray crystallographic data on the simple sugars are relatively scarce. For that reason the powder diagrams of a number of sugars have been studied, and the characteristic interplanar spacings determined. In the first place, some simple sugars commonly occurring in animal tissue have been investigated. Some other sugars, which for various reasons are of interest to the author in his studies on glycoproteins, have also been included.

For many sugars, crystallization from a certain solvent will not always produce the same anomer, the result depending on small amounts of impurities (e. g. water in organic solvents) and the presence of extraneous nuclei (compare, for example, *Pigman* and *Goepp*, p. 100). For that reason the characteristic spacings of both anomers have been determined for all sugars known to appear both in  $\alpha$ - and  $\beta$ -forms, except lyxose.

Some investigations in which the identification technique reported here has been used have already been published from this Institute.

### Experimental Details and Results.

The powder diagrams were taken on a flat film, the distance between specimen and film being 10.0 cm. The radiation used was nickel-filtered copper-K $\alpha$ -radiation\*. The specimens were prepared in the following way:

Finely-ground crystals were worked with a small amount of liquid paraffin to a doughy mass which was packed into a Pyrex capillary-tube (internal diameter about 0.7 mm). (Paraffin was found to be much more convenient than the collodion or library paste suggested by *Lukesh*<sup>18</sup>.) The contents of the tube were then pushed out 4–6 mm at one end. The uncovered cylinder of crystalline mass was exposed to the radiation. This diameter of the carbohydrate-paraffin cylinder was found to give no appreciable systematic displacements of the reflections, due to absorption in the specimen (cf. *Taylor* and *Sinclair*<sup>21</sup>).

The length of the film was 11.5–12 cm. This dimension permits the registration of all spacings larger than 3 Å, which is quite sufficient for the identification of all sugars so far tested.

*$\alpha$ -D-Glucose monohydrate.* This substance was made by recrystallization of commercial "Dextropur". The optical rotation of the preparation was  $[\alpha]_D^{20} = +102^\circ \rightarrow +48^\circ$ . The crystals are monoclinic; the space-group  $P 2^{19}$ . The axes are reported to be  $a = 8.72$ ,  $b = 5.03$ ,  $c = 9.59$  Å,  $\beta = 97^\circ 59'$ . The observed spacings (table 1) agree reasonably well with those found by *Sponsler* and *Dore*<sup>19</sup>. However, they do not agree so well with the values that can be calculated from the cell-dimensions given by the same authors (cf. table 1).

*$\alpha$ -D-Glucose* was prepared from the hydrate by drying at 60 to 70°. The specimen examined showed an optical rotation of  $[\alpha]_D^{20} = +110^\circ \rightarrow +52^\circ$ . The crystal-structure of  $\alpha$ -glucose is orthorhombic, space-group  $P 2_1 2_1 2_1$ ;  $a = 10.45$ ,  $b = 14.85$ ,  $c = 4.97$  Å<sup>9, 19</sup>. The observed spacings agree very well with those calculated (table 1).

*$\beta$ -D-Glucose* was made according to *Behrend*<sup>2</sup> from  $\alpha$ -glucose monohydrate. The preparation had  $[\alpha]_D^{20} = +21^\circ \rightarrow +52^\circ$ . The spacings found are listed in Table 1. The crystal-structure of  $\beta$ -glucose is unknown.

\* I wish to express my gratitude to Dr. *E. Stenhagen*, who has introduced me to the X-ray technique, and who has put his X-ray equipment at my disposal.

Table 1.

| $\alpha$ -glucose monohydrate |              |                     |          | $\alpha$ -glucose |              |                     |           | $\beta$ -glucose  |              |
|-------------------------------|--------------|---------------------|----------|-------------------|--------------|---------------------|-----------|-------------------|--------------|
| observed spacings             |              | calculated spacings |          | observed spacings |              | calculated spacings |           | observed spacings |              |
| intensity                     | $\text{\AA}$ | $\text{\AA}$        | index    | intensity         | $\text{\AA}$ | $\text{\AA}$        | index     | intensity         | $\text{\AA}$ |
| m                             | 9.75         | 9.50                | 001      | w                 | 8.56         | 8.55                | 110       | v. w.             | 7.45         |
| m                             | 6.98         | 6.88                | 101      | w                 | 7.44         | 7.43                | 020       | m                 | 5.49         |
| w                             | 6.09         | 5.99                | 101      | m                 | 6.04         | 6.05                | 120       | m                 | 5.20         |
| w                             | 4.83         | 4.75                | 002      | m                 | 5.19         | 5.22                | 200       | w                 | 4.95         |
| s                             | 4.51         | 4.45                | 102      | m                 | 4.72         | 4.72                | 011       | m                 | 4.59         |
| s                             | 4.39         | 4.31                | 200      | v. w.             | 4.50         | 4.49-7              | 101, 130  | m                 | 4.33         |
| v. w.                         | 4.10         | 4.05, 4.15          | 111, 201 | v. s.             | 4.30, 4.26   | 4.30 (4.26)         | 111 (220) | w                 | 4.10         |
| s                             | 3.90         | 3.87                | 111      | v. w.             | 3.85         | 3.84                | 121       | m                 | 3.78         |
| v. w.                         | 3.78         | 3.74                | 201      | v. w.             | 3.71         | 3.71                | 040       | m                 | 3.62         |
| w                             | 3.48         | 3.44                | 202      | v. w.             | 3.59         | 3.60                | 201, 230  | w                 | 3.32         |
| w                             | 3.34         | 3.33                | 112      | m                 | 3.49         | 3.51-48             | 031, 211  | v. w.             | 3.23         |
| w                             | 3.22         | 3.20                | 211      | w                 | 3.34         | 3.33                | 140, 300  | m                 | 3.14         |
| m                             | 3.14         | 3.12                | 103      | v. w.             | 3.22         | 3.23                | 221       |                   |              |
| w                             | 3.04         | 3.00                | 211, 202 | m                 | 3.13         | 3.15                | 320       |                   |              |

$\text{\AA}$  = Ångströms, v. s. = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, v. w. = very weak. Only such calculated spacings are listed which correspond to observed ones.

The powder diagrams of the glucoses are reproduced in fig. 1.

$\alpha$ -D-Galactose. Commercial galactose (Pfanstiehl, practical) was recrystallized from aqueous ethanol at room-temperature. The specimen had the optical rotation  $[\alpha]_D^{20} = +149^\circ \rightarrow +81^\circ$ .

$\beta$ -D-Galactose. 5 g  $\alpha$ -galactose was dissolved in a small amount of water and allowed to stand overnight at  $+4^\circ\text{C}$ . 3 volumes of cold ethanol was then added, the temperature being kept at  $-10^\circ\text{C}$ , followed by ether until the solution was opalescent. The mixture was evaporated at low pressure. After some hours two kinds of crystals had formed. At the bottom of the vessel there was a mass of small crystals having an initial rotation of  $70$ – $80^\circ$ . Around the fluid-surface there were larger crystals which could be mechanically separated from the others. They showed the optical rotation  $[\alpha]_D^{20} = +54^\circ \rightarrow +80.5^\circ$ , thus being almost pure  $\beta$ -galactose\*.

The powder diagrams of the galactoses are shown in fig. 1, and the observed spacings are given in table 2.

Table 2.

| $\alpha$ -galactose<br>observed spacings |      | $\beta$ -galactose<br>observed spacings |      | Spacings calculated<br>from Cox's values |          |
|------------------------------------------|------|-----------------------------------------|------|------------------------------------------|----------|
| intensity                                | Å    | intensity                               | Å    | Å                                        | index    |
| m                                        | 7.95 | m                                       | 6.61 | 6.63, 6.59                               | 110, 101 |
| w                                        | 7.11 | w                                       | 6.34 | 6.34                                     | 200      |
| m                                        | 5.57 | v. w.                                   | 5.51 | 5.48                                     | 011      |
| v. w.                                    | 5.22 | v. w.                                   | 5.02 | 5.03                                     | 111      |
| v. w.                                    | 5.01 | v. s.                                   | 4.90 | 4.91, 4.90                               | 210, 201 |
| v. s.                                    | 4.78 | m                                       | 4.14 | 4.14                                     | 211      |
| s                                        | 4.53 | w                                       | 3.87 | 3.89, 3.86                               | 020, 002 |
| s                                        | 4.06 | s                                       | 3.71 | 3.72, 3.71                               | 120, 310 |
|                                          |      |                                         |      | 3.71, 3.69                               | 301, 102 |
| m                                        | 3.92 | v. w.                                   | 3.45 | 3.47, 3.45                               | 021, 012 |
| w                                        | 3.82 | s                                       | 3.34 | 3.36, 3.35                               | 311, 121 |
|                                          |      |                                         |      | 3.33, 3.32                               | 112, 220 |
| s                                        | 3.52 | m                                       | 3.16 | 3.17                                     | 400      |
| s                                        | 3.20 | m                                       | 3.04 | 3.05                                     | 221      |
| m                                        | 3.03 |                                         |      |                                          |          |

Signs and abbreviations see Table 1.

The existing X-ray-data on galactose are those of Cox et al.<sup>6</sup> and Braekken et al.<sup>3</sup> Cox describes  $\alpha$ -galactose as orthorhombic, space-group  $P2_12_12_1$  with axes  $a = 12.68$ ,  $b = 7.78$ ,  $c = 7.71$  Å, and finds these

\* The  $\beta$ -specimen contained traces of the  $\alpha$ -form. After prolonged exposure faint lines were observed on the diagrams, corresponding to the four strongest reflections of  $\alpha$ -galactose. Further attempts to purify the  $\beta$ -form were not, however, successful.

values in good agreement with *Braekken's*. The Norwegian workers have not used the ordinary, simple,  $\alpha$ - $\beta$ -designation of the anomers, and give no figure for the optical rotation. However, it is evident from the method of preparation of their specimen that it is  $\beta$ -galactose (cf. *Riiber et al.*<sup>18</sup>). Further, as is seen in table 2, the spacings calculated from the values given by *Cox et al.* are practically identical with those of  $\beta$ -galactose and entirely different from those of the  $\alpha$ -form. Thus the crystal data given by *Cox et al.* must be those of  $\beta$ -galactose.

*$\alpha$ -D-Mannose.* After several unsuccessful attempts to prepare  $\alpha$ -mannose according to the methods described by *Levene*<sup>13, 14</sup>, the following procedure was found to give excellent results.

5 g of commercial  $\beta$ -mannose was dissolved in a small amount of water acidified by a few drops of acetic acid. The solution was allowed to stand overnight at  $+4^{\circ}\text{C}$  and was then evaporated in the frozen state. The sticky, foamy, acetic-acid-smelling mass was again dissolved in a small amount of cold water and then evaporated in the same way. The foamy syrup obtained was dissolved in a few ml of glacial acetic acid kept at about  $+40^{\circ}\text{C}$ . After cooling at room temperature for some hours the mannose began to crystallize. The crystals, about 1 g, were collected and dried, first on filter paper, then in a vacuum dessiccator over potassium hydroxide.

The preparation had  $[\alpha]_D^{20} = +34^{\circ} \rightarrow +14.0^{\circ} (\text{C } 1)$ . The initial rotation (extrapolated) is about  $4^{\circ}$  higher than the value usually found

Table 3.

| $\alpha$ -mannose |              | $\beta$ -mannose  |              |                     |          |
|-------------------|--------------|-------------------|--------------|---------------------|----------|
| observed spacings |              | observed spacings |              | calculated spacings |          |
| intensity         | $\text{\AA}$ | intensity         | $\text{\AA}$ | $\text{\AA}$        | index    |
| m                 | 5.90         | m                 | 9.13         | 9.09                | 020      |
| m                 | 5.42         | w                 | 7.02         | 7.03                | 110      |
| m                 | 5.03         | w                 | 5.84         | 5.84                | 120      |
| w                 | 4.65         | w                 | 5.41         | 5.41                | 011      |
| m                 | 4.52         | s                 | 4.81         | 4.81                | 021      |
| v. w.             | 4.20         | s                 | 4.54         | 4.55, 4.54          | 101, 040 |
| m                 | 4.04         | w                 | 4.39         | 4.41                | 111      |
| w                 | 3.87         | s                 | 4.06         | 4.07                | 121      |
| w                 | 3.70         | w                 | 3.71         | 3.73                | 210      |
| v. w.             | 3.60         | m                 | 3.62         | 3.64, 3.63          | 131, 041 |
| v. w.             | 3.49         | v. w.             | 3.51         | 3.51                | 220      |
| v. w.             | 3.40         | v. w.             | 3.28         | 3.28                | 150      |
| m                 | 3.20         | w                 | 3.20         | 3.21                | 141      |
| v. w.             | 3.07         | m                 | 3.10         | 3.12                | 211      |
| v. w.             | 2.99         | w                 | 3.02         | 3.03                | 060      |

Signs and abbreviations see Table 1.

in the literature. The preparation was shown by paperchromatography to contain only mannose.

*$\beta$ -D-Mannose* was recrystallized from an ethanolic solution of commercial  $\beta$ -mannose. Optical rotation  $[\alpha]_D^{20} = -17.5^\circ \rightarrow +13.8^\circ$ .  $\beta$ -Mannose crystals are orthorhombic and belong to space-group  $P 2_1 2_1 2_1$ . The cell-dimensions are  $a = 7.62$ ,  $b = 18.18$ ,  $c = 5.67 \text{ \AA}^{17}$ . The spacings appearing in the powder diagram are almost exactly those obtainable from the above values. The photographs are reproduced in fig. 1, and the spacings given in table 3.

*D-Fructose*. A commercial preparation with the optical rotation  $[\alpha]_D^{20} = -131^\circ \rightarrow -92^\circ.5$  was used. The powder diagram is shown in fig. 1. The fructose crystals are orthorhombic and belong to space-group  $P 2_1 2_1 2_1$ . The cell-dimensions are  $a = 8.06$ ,  $b = 10.06$ ,  $c = 9.12 \text{ \AA}^9$ . The spacings observed agree very well with those calculated from these figures (table 4).

Table 4.

| Fructose          |              |                     |          | Glucurone         |              |                     |       |
|-------------------|--------------|---------------------|----------|-------------------|--------------|---------------------|-------|
| observed spacings |              | calculated spacings |          | observed spacings |              | calculated spacings |       |
| intensity         | $\text{\AA}$ | $\text{\AA}$        | index    | intensity         | $\text{\AA}$ | $\text{\AA}$        | index |
| w                 | 6.80         | 6.76                | 011      | s                 | 4.98         | 4.97                | 011   |
| w                 | 6.33         | 6.36                | 110      | w                 | 4.85         | 4.89                | 101   |
| v. w.             | 6.08         | 6.04                | 101      | m                 | 4.59         | 4.62                | 101   |
| v. s.             | 5.19         | 5.15                | 111      | m                 | 4.08         | 4.10                | 111   |
| w                 | 4.61         | 4.56                | 002      | v. w.             | 3.91         | 3.93                | 111   |
| s                 | 4.41         | 4.41                | 021      | w                 | 3.74         | 3.75                | 020   |
| m                 | 4.26         | 4.27                | 120      | m                 | 3.30         | 3.31                | 002   |
| v. w.             | 4.03         | 4.03                | 200      | m                 | 3.26         | 3.26                | 021   |
| v. w.             | 3.71         | 3.73, 3.69          | 210, 112 | w                 | 3.08         | 3.10                | 201   |
| w                 | 3.48         | 3.46                | 211      | m                 | 3.02         | 3.01                | 121   |
| s                 | 3.15         | 3.15                | 220      | m                 | 2.96         | 2.96                | 201   |
| v. w.             | 3.10         | 3.10                | 130      |                   |              |                     |       |
| v. w.             | 3.04         | 3.02                | 202      |                   |              |                     |       |
| v. w.             | 2.99         | 2.98                | 221      |                   |              |                     |       |

Signs and abbreviations see Table 1.

*D-Glucuronolactone* (*D-Glucurone*). A commercial preparation (Hoffmann-La Roche) with  $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$  was examined (fig. 1). Glucurone crystals are monoclinic, space group  $P 2_1$ . The unit-cell-dimensions are  $a = 6.81$ ,  $b = 7.50$ ,  $c = 6.64$  and  $\beta = 93^\circ 16'$ <sup>12</sup>. The spacings observed are in good agreement with those calculated (table 4).

*$\alpha$ -D-Glucosamine hydrochloride*. This substance was crystallized in two different ways. A crude preparation of glucosamine hydrochloride was dissolved in hot dioxane (containing about 5% water). After cooling

the hydrochloride comes out as small, white crystals. The crystalline precipitate is then collected and dried. After the addition of dry dioxane to the remaining liquor still more crystals can be obtained. The optical rotation was  $[\alpha]_D^{20} = +102^\circ \rightarrow +72^\circ$ .

$\alpha$ -Glucosamine hydrochloride can also be crystallized without difficulty from water by the following method. 5 g of the hydrochloride is dissolved in 20 ml of hot water. The solution is then allowed to cool gradually.

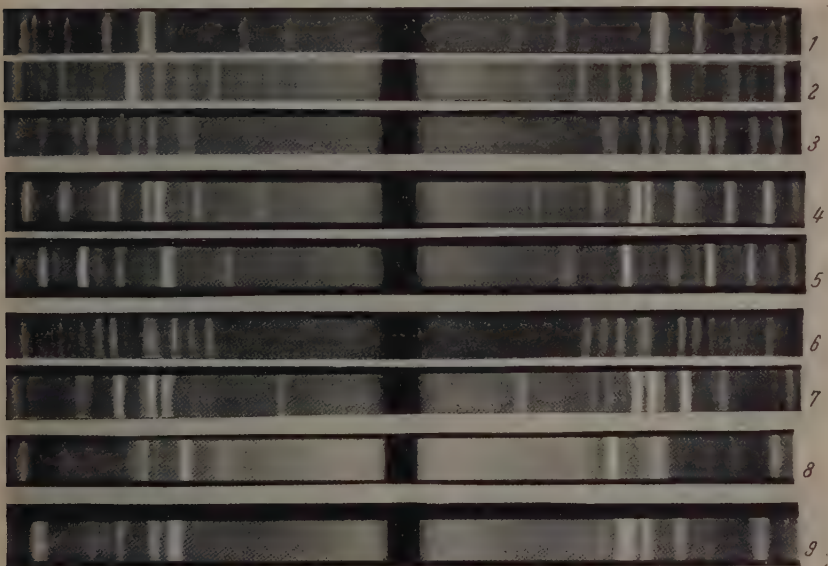


Fig. 1. Powder diagram of 1.  $\alpha$ -glucose-monohydrate, 2.  $\alpha$ -glucose, 3.  $\beta$ -glucose, 4.  $\alpha$ -galactose, 5.  $\beta$ -galactose, 6.  $\alpha$ -mannose, 7.  $\beta$ -mannose, 8. fructose and 9. glucuronolactone,

After about 48 hrs. a crust of large crystals has formed. These crystals often have a faint brownish colour but are excellent for single-crystal studies. The optical rotation of a preparation made in this way was  $[\alpha]_D^{20} = +100^\circ \rightarrow +72^\circ$ .

A single crystal of this preparation was examined by the *Weissenberg* method. The crystals are monoclinic, space-group  $P2_1$ , and the cell-dimensions are  $a = 7.71$ ,  $b = 9.26$ ,  $c = 7.10$  Å,  $\beta = 112^\circ \cdot 5$ . These figures agree well with those given by *Cox et al.*<sup>5, 7</sup> The powder diagram and the spacings observed are reproduced in fig. 2 and table 5.

*$\beta$ -D-Glucosamine hydrochloride.* The preparation was made according to *Irvine and Earl*<sup>10</sup>. The "method I" described by these authors (also used later by *Levene*<sup>15</sup>), was followed at first. No preparation obtained in

this way had a lower initial rotation than  $[\alpha]_D^{20} = 40^\circ - 45^\circ$ . However, a preparation made according to "method II" was found to have  $[\alpha]_D^{20} = +34^\circ \rightarrow +72^\circ$ . This specimen probably still contained some  $\alpha$ -isomer, but no better preparations were obtained in spite of many attempts.

The crystal-structure of  $\beta$ -glucosamine hydrochloride is not known. The powder diagram and the spacings observed are seen in fig. 2 and table 5. It may be remarked that there is a strange likeness in the main features between the powder diagrams of the two anomers. However, the difference between the "corresponding" spacings is quite distinct.

In this connection it may be mentioned that glucosamine hydrochloride is easily precipitated from aqueous solution by the addition of methanol or ethanol. The precipitate is often an equilibrium-mixture



Fig. 2. Powder diagrams of the hexosamine hydrochlorides. 1.  $\alpha$ -glucosamine, 2.  $\beta$ -glucosamine, 3.  $\alpha$ -chondrosamine, 4.  $\beta$ -chondrosamine.

of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -forms, with  $[\alpha]_D^{20}$  about  $72^\circ$  (and, of course, showing no mutarotation).

*$\alpha$ - and  $\beta$ -D-Galactosamine (chondrosamine) hydrochloride.* Crystallization of chondrosamine hydrochloride from aqueous solution with or without the addition of methanol usually yields the  $\beta$ -form, especially in the presence of excess hydrochloric acid. Repeated crystallizations from methanol (containing minute amounts of water) increases the frequency of  $\alpha$ -crystallization.

Two specimens of the anomers obtained in this way showed the following optical activities:  $\alpha$ -form,  $[\alpha]_D^{20} = +135^\circ \rightarrow +93^\circ$ ;  $\beta$ -form,  $[\alpha]_D^{20} = +39^\circ \rightarrow +93^\circ$ . It should be noticed that the initial rotation of the  $\alpha$ -form is considerably higher than the value given by Levene<sup>15</sup>.

The crystal-structure of the chondrosamine hydrochlorides is unknown. The spacings observed in the powder diagrams (fig. 2) are listed in table 5.

*$\alpha$ -L-Fucose.* A commercial sample of this substance was used,  $[\alpha]_D^{20} = +152^\circ \rightarrow +76^\circ$ . Attempts to prepare the  $\beta$ -form were unsuccessful and could not be continued owing to lack of material. However, it was

Table 5.

| Glucosamine hydrochloride |              |                     |          |                   | Chondrosamine hydrochloride |                   |              |                   |              |
|---------------------------|--------------|---------------------|----------|-------------------|-----------------------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
| $\alpha$ -form            |              |                     |          | $\beta$ -form     |                             | $\alpha$ -form    |              | $\beta$ -form     |              |
| observed spacings         |              | calculated spacings |          | observed spacings |                             | observed spacings |              | observed spacings |              |
| intensity                 | $\text{\AA}$ | $\text{\AA}$        | index    | intensity         | $\text{\AA}$                | intensity         | $\text{\AA}$ | intensity         | $\text{\AA}$ |
| m                         | 7.16         | 7.12                | 100      | m                 | 7.16                        | m                 | 9.54         | m                 | 6.80         |
| m                         | 5.67         | 5.65                | 110      | m                 | 5.60                        | m                 | 7.03         | m                 | 4.92         |
| m                         | 5.36         | 5.35                | 011      | m                 | 5.43                        | w                 | 5.55         | m                 | 4.71         |
| m                         | 5.14         | 5.12                | 111      | m                 | 5.22                        | m                 | 4.66         | w                 | 4.36         |
| v. w.                     | 4.61         | 4.63                | 020      | v. w.             | 4.46                        | v. w.             | 4.51         | w                 | 4.23         |
| s                         | 3.87         | 3.88                | 120      | s                 | 3.77                        | s                 | 4.27         | v. w.             | 4.14         |
| s                         | 3.72         | 3.75, 3.70          | 111, 121 | m                 | 3.66                        | v. w.             | 4.09         | s                 | 3.99         |
|                           | (3.76-3.70)  |                     |          |                   |                             |                   |              |                   |              |
| s                         | 3.54         | 3.56, 3.54          | 200, 102 | m                 | 3.56                        | w                 | 3.96         | v. w.             | 3.90         |
|                           |              | 3.52                | 211      |                   |                             |                   |              |                   |              |
| s                         | 3.31         | 3.32, 3.31          | 210, 112 | m                 | 3.43                        | m                 | 3.55         | w                 | 3.65         |
| v. w.                     | 3.10         | 3.09                | 012      | v. w.             | 3.31                        | w                 | 3.42         | w                 | 3.55         |
|                           |              |                     |          | v. w.             | 3.24                        | w                 | 3.13         | m                 | 3.41         |
|                           |              |                     |          |                   |                             | w                 | 3.02         | m                 | 3.20         |
|                           |              |                     |          |                   |                             |                   |              | w                 | 3.10         |
|                           |              |                     |          |                   |                             |                   |              | v. w.             | 2.98         |

Signs and abbreviations see Table 1.

found that the optical-equilibrium-form,  $[\alpha]_D^{20} = 72^\circ - 77^\circ$ , could be precipitated from cold aqueous solution by the addition of ethanol and ether.

$\alpha$ -Fucose crystals have been shown to be orthorhombic prisms, space-group  $P2_12_12$ , the cell-dimensions being  $a = 14.3$ ,  $b = 7.6$ , and  $c = 6.6 \text{ \AA}$ . The spacings observed on the powder diagram (fig. 3) agree perfectly with those calculated from Cox's values (table 6).



Fig. 3. Powder diagrams of 1.  $\alpha$ -fucose, 2.  $\beta$ -arabinose, 3.  $\beta$ -lyxose, 4. ribose, 5.  $\alpha$ -xylose.

Table 6.

| $\alpha$ -fucose  |              |                     |          | Ribose            |              |
|-------------------|--------------|---------------------|----------|-------------------|--------------|
| observed spacings |              | calculated spacings |          | observed spacings |              |
| intensity         | $\text{\AA}$ | $\text{\AA}$        | index    | intensity         | $\text{\AA}$ |
| s                 | 7.22         | 7.15                | 200      | w                 | 6.12         |
| v. w.             | 6.74         | 6.71                | 110      | w                 | 5.87         |
| m                 | 6.06         | 5.99                | 101      | m                 | 5.43         |
| s                 | 5.22         | 5.21                | 210      | v. w.             | 5.30         |
| m                 | 5.02         | 4.98                | 011      | w                 | 4.51         |
| s                 | 4.90         | 4.85                | 201      | m                 | 4.41         |
| m                 | 4.73         | 4.71                | 111      | s                 | 4.13         |
| m                 | 4.10         | 4.04                | 310      | w                 | 3.83         |
| v. w.             | 3.79         | 3.80                | 020      | w                 | 3.62         |
| v. w.             | 3.59         | 3.57                | 400      | w                 | 3.46         |
| s                 | 3.46         | 3.45                | 311      | m                 | 3.24         |
| v. w.             | 3.34         | 3.35                | 220      |                   |              |
| v. w.             | 3.22         | 3.22, 3.21          | 102, 121 |                   |              |
| v. w.             | 3.16         | 3.14                | 401      |                   |              |
| m                 | 3.05         | 3.03                | 012      |                   |              |
| m                 | 3.00         | 3.00                | 202      |                   |              |

Signs and abbreviations see Table 1.

*Pentoses.* Commercial, chromatographically pure specimens of arabinose, lyxose, ribose and xylose were examined. These substances had the following optical rotations:

|                      |                                                             |
|----------------------|-------------------------------------------------------------|
| $\beta$ -D-arabinose | $[\alpha]_D^{20^\circ} = -188^\circ \rightarrow -104^\circ$ |
| $\beta$ -D-lyxose    | $[\alpha]_D^{20^\circ} = -69^\circ \rightarrow -13^\circ$   |
| D-ribose             | $[\alpha]_D^{20^\circ} = -23^\circ$                         |
| $\alpha$ -D-xylose   | $[\alpha]_D^{20^\circ} = +93^\circ \rightarrow +19^\circ$   |

Owing to lack of material no attempts were made to prepare the  $\alpha$ -form of lyxose.

Arabinose forms orthorhombic crystals, space-group  $P2_12_12_1$ , the unit-cell-dimensions being  $a = 6.51$ ,  $b = 19.43$ , and  $c = 4.85 \text{ \AA}$ .<sup>4</sup> The xylose crystals belong to the same space-group, the cell-dimensions being  $a = 12.64$ ,  $b = 9.2$ ,  $c = 5.62 \text{ \AA}$ . The crystal structures of lyxose and ribose are not known.

The powder diagrams are given in fig. 3. The observed and calculated spacings are given in table 6 (ribose) and 7.

### Summary.

The identification of small amounts of sugars by their X-ray powder diagrams is suggested as a most simple and practical method in routine analysis.

It is especially valuable in working with minute amounts of material, and has proved very useful for the final identification of chromatographically-separated sugars.

The characteristics of the powder diagrams of a number of monosaccharides of special interest to the physiological chemist are reported in detail. The substances thus investigated are  $\alpha$ - and  $\beta$ -D-glucose and  $\alpha$ -glucose monohydrate,  $\alpha$ - and  $\beta$ -D-galactose,  $\alpha$ - and  $\beta$ -D-mannose, D-fructose, D-glucuronolactone,  $\alpha$ - and  $\beta$ -D-glucosamine hydrochloride,  $\alpha$ - and  $\beta$ -D-galactosamine (chondrosamine) hydrochloride,  $\alpha$ -L-fucose, and D-ribose. For various reasons arabinose, lyxose, and xylose have also been included.

It is clear from the powder diagrams of the galactoses that the crystal-structure earlier ascribed to  $\alpha$ -galactose is that of  $\beta$ -galactose.

A single-crystal study of  $\alpha$ -glucosamine hydrochloride was carried out by the *Weissenberg* technique. The crystal-dimensions obtained agree with those earlier found by *Cox et al*<sup>5, 7</sup>.

The optical rotation of chondrosamine hydrochloride was found to be  $[\alpha]_D^{20^\circ} = +135^\circ \rightarrow +93^\circ \leftarrow +39^\circ$ , the first value being considerably higher than that given for the  $\alpha$ -form by *Levene*.

A method for the preparation of  $\alpha$ -mannose is described.

Table 7.

| $\beta$ -arabinose |      |            |               | $\beta$ -xylose   |      |            |          |
|--------------------|------|------------|---------------|-------------------|------|------------|----------|
| observed spacings  | °    | Å          | index         | observed spacings | °    | Å          | index    |
|                    |      |            |               |                   |      |            |          |
| v. w.              | 9.75 | 9.72       | 020           |                   | 7.49 | 7.44       | 110      |
| w                  | 6.19 | 6.17       | 110           | s                 |      |            | 210      |
| m                  | 5.42 | 5.40       | 120           | m                 | 5.23 | 5.21       | 101      |
| w                  | 4.87 | 4.86       | 040           | v. s.             | 5.06 | 5.14       | 011      |
| w                  | 4.70 | 4.70       | 011           | v. w.             | 4.81 | 4.80       | 020      |
| v. w.              | 4.56 | 4.59       | 130           | s                 | 4.64 | 4.60       | 111      |
| v. s.              | 4.33 | 4.34       | 021           | v. w.             | 4.49 | 4.48       | 120      |
| s                  | 3.88 | 3.89, 3.88 | 101, 140, 031 | w                 | 4.34 | 4.32       | 201      |
| v. w.              | 3.80 | 3.81       | 111           | v. w.             | 4.21 | 4.20       | 310, 211 |
| w                  | 3.61 | 3.61       | 121           | m                 | 3.83 | 3.83, 3.82 | 220      |
| v. w.              | 3.43 | 3.43       | 041           | w                 | 3.72 | 3.72       | 121      |
| v. w.              | 3.33 | 3.33       | 131           | w                 | 3.43 | 3.43       | 301      |
| w                  | 3.24 | 3.25, 3.24 | 200, 060      | w                 | 3.37 | 3.37       | 311, 040 |
| w                  | 3.21 | 3.21       | 210           | w                 | 3.17 | 3.17, 3.16 | 320, 221 |
| v. w.              | 3.10 | 3.09       | 220           | v. w.             | 3.10 | 3.11, 3.10 |          |
| m                  | 3.03 | 3.04       | 141           |                   |      |            |          |

Signs and abbreviations see Table 1.

### Zusammenfassung.

Die Identifizierung kleiner Mengen verschiedener Zuckerarten mit Hilfe ihrer Röntgen-Pulverdiagramme wird als einfache und praktische Routine-methode vorgeschlagen.

Diese Methode ist besonders wertvoll, wenn nur kleine Substanzmengen zur Verfügung stehen, und hat sich für die endgültige Identifizierung von chromatographisch getrennten Zuckern als sehr geeignet erwiesen.

Die Einzelheiten der Pulverdiagramme folgender physiologisch-chemisch bedeutungsvoller Monosaccharide werden mitgeteilt:  $\alpha$ - und  $\beta$ -D-Glukose und Glukosehydrat,  $\alpha$ - und  $\beta$ -D-Galaktose,  $\alpha$ - und  $\beta$ -D-Mannose, D-Fruktose, D-Glukuronolaktone,  $\alpha$ - und  $\beta$ -D-Glukosaminhydrochlorid,  $\alpha$ - und  $\beta$ -D-Galaktosamin-(Chondrosamin)-hydrochlorid,  $\alpha$ -L-Fukose, die D-Pentosen Arabinose, Lyxose, Ribose und Xylose.

Aus den Pulverdiagrammen der Galaktosen geht deutlich hervor, daß die Kristallstruktur, die früher der  $\alpha$ -Galaktose zugeschrieben wurde, tatsächlich diejenige der  $\beta$ -Form ist.

Die Untersuchung eines Einzelkristalles von  $\alpha$ -Glukosaminhydrochlorid wurde nach der Weissenberg-Technik ausgeführt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den früher von Cox und Mitarbeitern gefundenen überein.

Die optische Drehung des Chondrosaminhydrochlorids wurde zu  $[\alpha]_D^{20} = +135^\circ \rightarrow +93^\circ \leftarrow +39^\circ$  gefunden. Der erstgenannte Wert ist größer als der entsprechende, von Levene angegebene Drehungswert.

Eine Methode zur Darstellung von  $\alpha$ -Mannose wird beschrieben.

### Résumé.

On propose une méthode de routine simple et pratique pour l'identification de petites quantités de divers sucres au moyen de leur diagramme de poudres aux rayons X. Cette méthode est particulièrement précieuse quand on n'a que de petites quantités de matière à sa disposition et elle s'est montrée très convenable pour l'identification finale de sucres séparés par chromatographie. Des particularités des diagrammes de poudres des monosaccharides suivants intéressent le chimiste physiologiste:  $\alpha$  et  $\beta$ -D-glucose et hydrate de glucose,  $\alpha$  et  $\beta$ -D-galactose,  $\alpha$  et  $\beta$ -D-mannose, D-fructose, D-glucuronolactone, chlorhydrate d' $\alpha$  et  $\beta$ -D-glucosamine, chlorhydrate d' $\alpha$  et  $\beta$ -D-galactosamine (chondrosamine), l' $\alpha$ -L-fucose, les D-pentoses, l'arabinose, le lyxose, le ribose, le xylose. Des diagrammes de poudres des galactoses découlent clairement le fait que la structure cristalline qui fut attribuée précédemment à l' $\alpha$ -galactose est celle de la forme  $\beta$ . L'expérience sur un cristal unique de chlorhydrate d' $\alpha$ -glucosamine a été effectuée d'après la technique de Weissenberg. Les valeurs obtenues concordent avec celles trouvées précédemment par Cox et ses collaborateurs. Le pouvoir rotatoire du chlorhydrate de chondrosamine a été trouvé égal à  $\alpha_D^{20} = +135^\circ \rightarrow +93^\circ \leftarrow +39^\circ$ . La première valeur est plus grande que celle donnée par Levene. On décrit une préparation de l' $\alpha$ -mannose.

### Literature.

- <sup>1</sup> K. Andress and L. Reinhardt, Z. Kristallogr. 78, 477 (1931).
- <sup>2</sup> R. Behrend, Ann. Chem. 353, 106 (1907).
- <sup>3</sup> H. Braekken, C. J. Koren, and N. A. Sørensen, Z. Kristallogr. 88, 205 (1934).

- <sup>4</sup> *E. G. Cox*, J. Chem. Soc. London **1931**, 2313; Z. Kristallogr. **84**, 45 (1933).
- <sup>5</sup> *E. G. Cox* and *T. H. Goodwin*, Z. Kristallogr. **85**, 462 (1933).
- <sup>6</sup> *E. G. Cox*, *T. H. Goodwin*, and *A. I. Wagstaff*, J. Chem. Soc. London **1935**, 978.
- <sup>7</sup> *E. G. Cox* and *G. A. Jeffrey*, Nature **143**, 894 (1939).
- <sup>8</sup> *B. F. Folkles*, *R. A. Grant*, and *J. K. N. Jones*, J. Chem. Soc. London **1950**, 2136.
- <sup>9</sup> *J. Hengstenberg* and *H. Mark*, Z. Kristallogr. **72**, 301 (1929).
- <sup>10</sup> *J. C. Irvine* and *J. C. Earl*, J. Chem. Soc. London **71**, 2370 (1922).
- <sup>11</sup> *M. A. G. Kaye* and *M. Stacey*, Biochem. J. **48**, 249 (1951).
- <sup>12</sup> *F. G. Keihn* and *A. J. King*, Acta Crystallographica **4**, 473 (1951).
- <sup>13</sup> *P. A. Levene*, J. Biol. Chem. **57**, 329 (1923).
- <sup>14</sup> *P. A. Levene*, J. Biol. Chem. **59**, 129 (1924).
- <sup>15</sup> *P. A. Levene*, Hexosamines and Mucoproteins, Longmans, Green and Co., London, 1925.
- <sup>16</sup> *J. S. Lukesh*, Rev. Scient. Instr. **11**, 200 (1940).
- <sup>17</sup> *T. C. Marwick*, Proc. Royal Soc. London **A 181**, 621 (1931).
- <sup>18</sup> *C. L. Riiber*, *J. Minsaas*, and *R. T. Lyche*, J. Chem. Soc. London **1929**, 2173.
- <sup>19</sup> *O. L. Sponsler* and *W. H. Dore*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1639 (1931).
- <sup>20</sup> *M. Stacey*, J. Chem. Soc. London **1944**, 272.
- <sup>21</sup> *A. Taylor* and *H. Sinclair*, Proc. Phys. Soc. **57**, 108 (1945).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

## Die zeitlich differenzierte percuprimetrische Titration von Proteinen mit Hilfe des Photometers.

Von

G. Beck.

Mit 1 Abbildung.

*(Eingelangt am 21. November 1951.)*

Bei der in den vorigen Mitteilungen<sup>1</sup> beschriebenen Methode der zeitlich differenzierten Titration von Proteinen mit Kaliumcupri-3-perjodat wurde der Endpunkt der Reduktion vom drei- zum zweiwertigen Kupfer rein visuell nach dem Farbumschlag von gelbbraun nach violett festgestellt. Es ist klar, daß eine solche subjektive Schätzung nicht sehr genau sein kann, und es wurde daher eine Methode ausgearbeitet, um den Endpunkt der Reduktion photometrisch festzustellen. Dazu diente ein Spektrophotometer von Hilger & Watt, London (Spekker). Als Filter wurde Violett 601 vorgeschaltet. Als Küvette ist nicht ein Gefäß mit plangeschliffenen Wänden nötig, es genügt ein rundes Standglas von 3,5 cm Durchmesser und zirka 9 cm Höhe, das gut in den Küvettenhalter paßt. Ein rundes Glas läßt natürlich weniger Licht durchtreten. Deshalb erhöht man die Empfindlichkeit des Galvanometers möglichst stark, indem man es zuerst auf der unteren Skala mit dem Empfindlichkeitsregler auf 8 einstellt. Dann setzt man das Glas mit der alkalischen Proteinlösung ein, dem man vorher eine 1 cm dicke Platte aus Glas oder Holz unterlegt, da sonst das Flüssigkeitsniveau zu tief ist. Das Galvanometer fällt nun auf zirka 3 zurück. Man verstärkt den Strom, bis es wieder auf 8 steht. Nun stellt man den Hebel der Blende auf zirka 3 zurück, verstärkt den Strom nochmals auf 8 und stellt nun mit dem Blendenhebel das Galvanometer auf 0. Die große Trommel wird auf 100 eingestellt, so daß möglichst viel Licht auf die Photozelle fällt. Spritzt man jetzt zu den 7,5 ml Proteinlösung in der Küvette 0,2 ml der n/150 Kaliumcupri-3-perjodatlösung mit Hilfe einer Kapillarpipette bzw. Telluratlösung ein und rührt mit einem Glasstab rasch um, so wird der violette Lichtstrahl

von der komplementären braunen Farbe der Lösung stark absorbiert; das Galvanometer geht bei geeigneter Empfindlichkeitsschaltung, wie oben angegeben, auf zirka — 4 auf der unteren Skala zurück. Im Moment des Einspritzens wird die Stoppuhr in Gang gebracht. In der Küvette vollzieht sich nun bei Raumtemperatur die Reaktion; die gelbbraune Farbe des dreiwertigen Kupfers verschwindet allmählich, dafür nimmt die violette infolge Bildung von Kupfer-2-Biuretkomplexen zu. Die Lösung wird daher für den violetten Lichtstrahl immer durchlässiger, der Photostrom nimmt zu und das Galvanometer strebt wieder der Ausgangslage 0 zu. Die Reaktionsgeschwindigkeit nähert sich gegen Ende asymptotisch dem Wert 0, daher wurde die Uhr aus praktischen Gründen nicht bei 0, sondern schon vorher bei 0,2 gestoppt. Nach jeder Zugabe von 0,2 ml der Titrierlösung steigt die Absorption namentlich im späteren Verlauf ein bißchen an und das Galvanometer sinkt daher nicht mehr ganz auf 0 zurück, weshalb man nach jeder Messung um einen kleinen Betrag mit dem Blendehebel auf 0 zurückschalten muß. Auf diese Weise gelingt es, die Reaktionsdauer genau festzustellen, man muß nur darauf achten, daß keine Schaumblasen, wie solche bei kolloidalen Proteinlösungen anfänglich immer entstehen, in den Strahlengang gelangen. Sie müssen mit einem Glasstab zur Seite geschoben werden.

In Tabelle 1 sind die Reaktionszeiten von 14 Proteinen zusammengestellt. Die erste Kolonne enthält die Anzahl zugesetzter ml n/150 Kaliumcupri-3-telluratlösung. In den folgenden Kolonnen sind die Reaktionszeiten in Minuten (große Ziffern) und Sekunden (kleine Ziffern) angegeben. Folgende Proteine wurden untersucht:

I. Albumin von einer Nephritis; 1 ml Serum auf 50 ml, davon 7,5 ml untersucht.

II. Albumin normal; 1 ml Serum auf 50 ml, davon 7,5 ml untersucht.

III. Albumin von Lungentbc.; 1 ml Serum auf 50 ml, davon 7,5 ml untersucht.

IV. Globulin, Nephritis; 2 ml Serum auf 50 ml, 7,5 ml.

V. Globulin normal; 1 ml Serum auf 50 ml, davon 7,5 ml.

VI. Globulin, Lungentbc.; 2 ml Serum auf 50 ml, davon 7,5 ml.

VII. Casein: 20 mg in 17,5 ml (visuell untersucht).

VIII. Casein: 10 mg in 10 ml, 5 Tage alt.

IX. Casein: 15 mg in 7,5 ml frisch.

X. Casein: 8 mg in 7,5 ml frisch.

XI. Pepton: 15 mg in 7,5 ml frisch.

XII. Pepton: 15 mg in 7,5 ml 2 Stunden in 3%iger Kalilauge gestanden.

XIII. Vitellin aus Eigelb: 15 mg in 7,5 ml.

XIV. Gelatine: 15 mg in 7,5 ml.

Die untersuchten Globuline wurden aus 1 bzw. 2 ml Serum mit 22%iger Natriumsulfatlösung gefällt, abzentrifugiert, mit Natriumsulfat

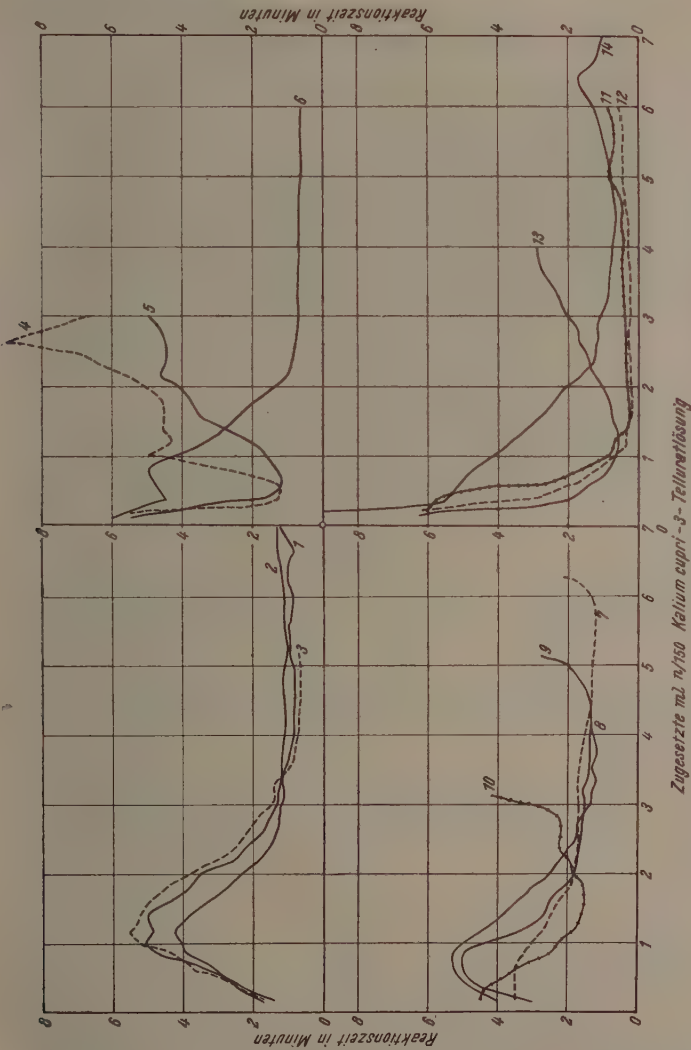


Abb. 1. Zeit-Reaktionskurven von Proteinen bei der Titration mit Kalium cupri-3-Tellurat.

ausgewaschen und in verdünnter Kalilauge auf 50 ml gelöst. Im Zentrifugat wurden die Albumine mit 2 ml 10%iger Natriumwolframatlösung und 2 ml  $\frac{2}{3}$ -n Schwefelsäure gefällt, dreimal ausgewaschen und in 50 ml verdünnter Kalilauge gelöst.

In den Diagrammen der Abbildung 1 sind die Zeitreaktionskurven eingetragen. Man erkennt deutlich, wie schon früher beschrieben, daß

Tabelle 1. Zeitdauer der Reduktion des Kaliumcupri-3-tellurates durch die angeführten Proteine.

| ml<br>Cu <sup>III</sup> | I               | II              | III             | IV              | V               | VI              | VII             | VIII            | IX              | X               | XI              | XII             | XIII            | XIV             |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0,2                     | 1 <sub>57</sub> | 1 <sub>16</sub> | 1 <sub>16</sub> | 6 <sub>20</sub> | 5 <sub>30</sub> | 6-              | 1 <sub>45</sub> | 3-              | 4-              | 4 <sub>30</sub> | 6-              | 25-             | 6 <sub>15</sub> | 23-             |
| 0,4                     | 2 <sub>33</sub> | 2 <sub>19</sub> | 2 <sub>15</sub> | 1 <sub>34</sub> | 1 <sub>43</sub> | 4 <sub>30</sub> | 1 <sub>45</sub> | 4 <sub>35</sub> | 4 <sub>50</sub> | 4 <sub>10</sub> | 5 <sub>35</sub> | 3-              | 2-              | 5 <sub>30</sub> |
| 0,6                     | 3 <sub>10</sub> | 3 <sub>19</sub> | 3 <sub>25</sub> | 1 <sub>40</sub> | 1 <sub>06</sub> | 4 <sub>57</sub> | 1 <sub>45</sub> | 5-              | 5 <sub>15</sub> | 3 <sub>30</sub> | 2 <sub>32</sub> | 1 <sub>45</sub> | 1 <sub>25</sub> | 5 <sub>07</sub> |
| 0,8                     | 4-              | 4 <sub>38</sub> | 4 <sub>25</sub> | 3 <sub>03</sub> | 1 <sub>22</sub> | 5-              | 1 <sub>40</sub> | 5-              | 5 <sub>15</sub> | 2 <sub>30</sub> | 1 <sub>30</sub> | 1 <sub>10</sub> | 45              | 4 <sub>47</sub> |
| 1,0                     | 4 <sub>05</sub> | 5 <sub>05</sub> | 5 <sub>10</sub> | 5-              | 1 <sub>30</sub> | 4 <sub>25</sub> | 1 <sub>30</sub> | 4 <sub>25</sub> | 5-              | 2 <sub>10</sub> | 50              | 38              | 45              | 4 <sub>04</sub> |
| 1,2                     | 4 <sub>25</sub> | 4 <sub>50</sub> | 5 <sub>30</sub> | 4 <sub>21</sub> | 1 <sub>55</sub> | 3 <sub>20</sub> | 1 <sub>20</sub> | 3 <sub>25</sub> | 4 <sub>40</sub> | 1 <sub>50</sub> | 46              | 21              | 37              | 3 <sub>37</sub> |
| 1,4                     | 3 <sub>56</sub> | 5-              | 5 <sub>17</sub> | 4 <sub>34</sub> | 2 <sub>40</sub> | 2 <sub>56</sub> | 1 <sub>15</sub> | 2 <sub>45</sub> | 4 <sub>05</sub> | 1 <sub>40</sub> | 25              | 23              | 34              | 3 <sub>13</sub> |
| 1,6                     | 3 <sub>11</sub> | 4 <sub>15</sub> | 5-              | 4 <sub>31</sub> | 3 <sub>36</sub> | 2 <sub>13</sub> | 1 <sub>06</sub> | 2 <sub>30</sub> | 3 <sub>30</sub> | 1 <sub>30</sub> | 21-             | 15              | 45              | 2 <sub>46</sub> |
| 1,8                     | 2 <sub>42</sub> | 3 <sub>48</sub> | 4 <sub>29</sub> | 4 <sub>38</sub> | 3 <sub>53</sub> | 1 <sub>40</sub> | 1-              | 2-              | 3-              | 1 <sub>30</sub> | 21              | 14              | 57              | 2 <sub>21</sub> |
| 2,0                     | 2 <sub>25</sub> | 3 <sub>30</sub> | 3 <sub>41</sub> | 5 <sub>04</sub> | 4 <sub>08</sub> | 1 <sub>21</sub> | 55              | 1 <sub>50</sub> | 2 <sub>30</sub> | 1 <sub>40</sub> | 23              | 14              | 1-              | 2 <sub>05</sub> |
| 2,2                     | 1 <sub>53</sub> | 2 <sub>32</sub> | 3 <sub>04</sub> | 5 <sub>33</sub> | 4 <sub>34</sub> | 1-              | 50              | 1 <sub>50</sub> | 2 <sub>10</sub> | 1 <sub>50</sub> | 23              | 15              | 1 <sub>20</sub> | 1 <sub>38</sub> |
| 2,4                     | 1 <sub>41</sub> | 2 <sub>03</sub> | 2 <sub>31</sub> | 6 <sub>37</sub> | 4 <sub>26</sub> | 55              | 47              | 1 <sub>40</sub> | 2-              | 2 <sub>20</sub> | 24              | 15              | 1 <sub>27</sub> | 1 <sub>23</sub> |
| 2,6                     | 1 <sub>25</sub> | 1 <sub>44</sub> | 2 <sub>07</sub> | 9-              | 4 <sub>27</sub> | 51              | 47              | 1 <sub>35</sub> | 1 <sub>35</sub> | 2 <sub>15</sub> | 25              | 16              | 1 <sub>40</sub> | 1 <sub>19</sub> |
| 2,8                     | 1 <sub>20</sub> | 1 <sub>30</sub> | 1 <sub>45</sub> | 7 <sub>30</sub> | 4 <sub>36</sub> | 46              | 45              | 1 <sub>35</sub> | 1 <sub>35</sub> | 2 <sub>15</sub> | 25              | 18              | 1 <sub>42</sub> | 1 <sub>10</sub> |
| 3,0                     | 1 <sub>17</sub> | 1 <sub>20</sub> | 1 <sub>16</sub> | 6 <sub>30</sub> | 4 <sub>54</sub> | 44              | 46              | 1 <sub>30</sub> | 1 <sub>25</sub> | 25              | 15              | 15              | 1 <sub>55</sub> | 1 <sub>05</sub> |
| 3,2                     | 1 <sub>06</sub> | 1 <sub>17</sub> | 1 <sub>20</sub> |                 |                 | 42              | 47              | 1 <sub>30</sub> | 1 <sub>20</sub> | 4 <sub>10</sub> | 28              | 16              | 2 <sub>09</sub> | 1-              |
| 3,4                     | 1 <sub>03</sub> | 1 <sub>09</sub> | 1 <sub>12</sub> |                 |                 | 41              | 48              | 1 <sub>35</sub> | 1 <sub>15</sub> |                 | 27              | 18              | 2 <sub>18</sub> | 53              |
| 3,6                     | 56              | 1 <sub>07</sub> | 56              |                 |                 | 40              | 47              | 1 <sub>25</sub> | 1 <sub>22</sub> |                 | 28              | 19              | 2 <sub>47</sub> | 54              |
| 3,8                     | 61              | 1 <sub>06</sub> | 56              |                 |                 | 39              | 42              | 1 <sub>25</sub> | 1 <sub>15</sub> |                 | 26              | 18              | 2 <sub>51</sub> | 52              |
| 4,0                     | 57              | 1 <sub>02</sub> | 50              |                 |                 | 39              | 42              | 1 <sub>25</sub> | 1 <sub>20</sub> |                 | 28              | 20              | 2 <sub>50</sub> | 53              |
| 4,2                     | 56              | 1 <sub>01</sub> | 40              |                 |                 | 39              | 41              |                 | 1 <sub>20</sub> |                 | 30              | 20              |                 | 47              |
| 4,4                     | 55              | 1 <sub>02</sub> | 47              |                 |                 | 38              | 41              |                 | 1 <sub>18</sub> |                 | 29              | 21              |                 | 47              |
| 4,6                     | 57              | 1 <sub>02</sub> | 49              |                 |                 | 36              | 40              |                 | 1 <sub>25</sub> |                 | 32              | 22              |                 | 48              |
| 4,8                     | 56              | 1 <sub>02</sub> | 47              |                 |                 | 37              | 40              |                 | 1 <sub>40</sub> |                 | 33              | 24              |                 | 56              |
| 5,0                     | 57              | 1 <sub>03</sub> | 45              |                 |                 |                 | 42              |                 | 2-              |                 | 40              | 23              |                 | 50              |
| 5,2                     | 60              | 1-              | 45              |                 |                 | 36              | 40              |                 | 2 <sub>45</sub> |                 | 36              | 25              |                 | 51              |
| 5,4                     | 58              | 1 <sub>04</sub> |                 |                 |                 | 36              | 40              |                 |                 |                 | 38              | 26              |                 | 58              |
| 5,6                     | 60              | 1 <sub>03</sub> |                 |                 |                 | 34              | 36              |                 |                 |                 | 39              | 26              |                 | 1 <sub>34</sub> |
| 5,8                     | 59              | 1 <sub>07</sub> |                 |                 |                 | 36              | 39              |                 |                 |                 | 42              | 27              |                 | 1 <sub>03</sub> |
| 6,0                     | 56              | 1 <sub>09</sub> |                 |                 |                 | 36              | 38              |                 |                 |                 | 45              | 31              |                 | 1 <sub>14</sub> |
| 6,2                     | 60              | 1 <sub>04</sub> |                 |                 |                 |                 | 39              |                 |                 |                 |                 | 31              |                 | 1 <sub>27</sub> |
| 6,4                     | 61              | 1 <sub>05</sub> |                 |                 |                 |                 | 39              |                 |                 |                 |                 |                 |                 | 1 <sub>40</sub> |
| 6,6                     | 51              | 1 <sub>05</sub> |                 |                 |                 |                 | 39              |                 |                 |                 |                 |                 |                 | 1 <sub>16</sub> |
| 6,8                     | 1 <sub>08</sub> | 1 <sub>08</sub> |                 |                 |                 |                 | 38              |                 |                 |                 |                 |                 |                 | 1 <sub>12</sub> |
| 7,0                     | 59              | 1 <sub>09</sub> |                 |                 |                 |                 | 39              |                 |                 |                 |                 |                 |                 | 1 <sub>06</sub> |
| 7,2                     | 1 <sub>06</sub> | 1 <sub>09</sub> |                 |                 |                 |                 | 40              |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|                         |                 |                 |                 |                 |                 |                 | 43              |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |

die Albumine 1 bis 3 wenig Abweichungen unter sich aufweisen. Am Anfang tritt ein Maximum auf, das auch bei der visuellen Titration erhalten wurde, aber in nicht so ausgeprägtem Maße. Dies rührt daher, daß sich die Reaktion nach dem Einspritzen der 0,2 ml Titrierflüssigkeit gegen das Ende zu sehr langsam vollzieht und das Auge die kleine Zunahme der violetten Farbe nicht mehr wahrnimmt, weshalb mit der Stoppuhr zu früh gestoppt wird. Am Galvanometer des Photometers läßt sich

jedoch das Ende der Reduktion des dreiwertigen Kupfers sehr genau ablesen.

Bei den Globulinen 4 bis 6 treten nun sehr deutliche Unterschiede auf. Kurve 7 zeigt den Abbau des Caseins durch Kaliumcupri-3-tellurat bei visueller Bestimmung, die Kurven 8 bis 10 wurden mit dem Photometer gemessen. Die Kurven 8 und 9 weisen ein Maximum bei 0,6 bis 0,8 ml auf mit einem anfänglichen Anstieg, der bei 10 fehlt, weil hier nur 8 mg Casein untersucht wurden. Er wird wegen der zu großen Menge Titrierflüssigkeit übersprungen. Die Kurven 11 und 12 zeigen den Verlauf des Abbaues von Pepton, wobei das Pepton von 12 vor der Untersuchung zwei Stunden in verdünnter Kalilauge stehen gelassen wurde. Die Differenzen sind aber nur gering.

### **Zusammenfassung.**

Es wird eine Methode der mikrotitrimetrischen Untersuchung von Proteinen mit Kaliumcupri-3-tellurat beschrieben, wobei der zeitliche Verlauf mit dem Photometer gemessen wird.

### **Summary.**

A method of making a microtitrimetric study of proteins with potassium cupri-3-tellurate is described, in which the time progress is measured with the photometer.

### **Résumé.**

On décrit une méthode d'investigation microvolumétrique des protéines avec le cuivre-III tellurate de potassium, dans laquelle on suit la marche de la réaction, en fonction du temps, à l'aide du photomètre.

### **Literatur.**

- <sup>1</sup> G. Beck, Mikrochem. 38, 1 (1951); 39, 22 (1952).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

## Die Anreicherung und mikromaßanalytische Bestimmung des Strontiumions in Mineralwässern.

Von

H. Ballezo und H. Muthenthaller.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 19. Dezember 1951.)

Die quantitative Erfassung kleinster Strontiummengen ist mühsam und zeitraubend. Zu ihrer Bestimmung in Mineralwässern benötigt man überdies meist eine größere Wassermenge, die vorher eingedampft werden muß. Seine quantitative Abtrennung von den übrigen Erdalkalien ist äußerst schwierig und daher bis jetzt auch nur unvollkommen gelungen. Trotzdem ist die Ermittlung kleinster Strontiummengen von allgemein größtem Interesse; so benötigt man z. B. für die Altersbestimmung<sup>1</sup> rubidiumhaltiger Mineralien den genauen, stets sehr kleinen Strontiumgehalt.

Zunächst versuchten wir, Strontium durch Mitfällung anzureichern. Die Methode von W. Noll<sup>2</sup>, nach welcher Strontium zufolge seines dem Blei ähnlichen Ionenradius mit diesem als Chromat in neutraler Lösung mitgefällt wird, ist bei Mineralwässern nicht anwendbar. Der in natürlichen Wässern stets vorhandene Gehalt an Sulfaten, Silikaten und Phosphaten bewirkt bei neutralem  $p_H$  deren Mitfällung, so daß Strontium nicht frei von Begleitonen erhalten werden kann. Führt man hingegen zur Vermeidung dieser Störung die Anreicherung in essigsaurer Lösung aus, so ist die Fällung des Strontiums unvollständig. Selbst in einer kalten, mit Kohlensäure gesättigten Lösung konnten nur ungefähr 30% der vorhandenen Strontiummenge durch Mitfällung mit Blei als Chromat erfaßt werden. Erst in urotropin-alkalischem Bereich fällt Strontium mit sämtlichen Begleitonen quantitativ aus. Die Aufarbeitung dieses so ausgefallten Bleichromates bereitet jedoch bei Anwesenheit obiger Begleitonen nicht unerhebliche Schwierigkeiten. So fallen z. B. vorhandene Sulfationen mit dem Blei als Sulfat aus und bewirken dann ihrerseits

den Einschluß von Strontiumionen in das ebenfalls zur Mitfällung geeignete Bleisulfatgitter, so daß diese bei einer einfachen Wiederauflösung des Chromatniederschlages unberücksichtigt bleiben würden. Zur vollständigen Erfassung aller Strontiumionen müßte daher der Niederschlag vorher mit Soda aufgeschlossen werden, wodurch diese Methode bei Anwesenheit von Sulfaten, ebenso wie von Silikaten und Phosphaten, viel zu umständlich und damit auch zu ungenau würde.

### Anreicherung.

Wir unternahmen daher den Versuch, Strontiumionen an einer alkalisch vorbehandelten Aluminiumoxyd-Säule anzureichern. Dabei zeigte sich, daß Strontium und Barium bedeutend besser haften als Calcium.

Durch Lösen von 1000  $\gamma$  Calcium-, Strontium- oder Bariumionen in Form ihrer Nitrate in reinstem, redestilliertem Wasser bereiteten wir die Testlösungen, die, dem Lösungsvolumen entsprechend, die in der Tabelle I angeführte Gamma-Konzentration je ml aufwiesen und jeweils nur gleichartige Erdalkalitionen gelöst enthielten. Als Adsorptionssäule diente eine etwa 20 mm hohe Aluminiumoxydschicht mit einem Durchmesser von 17 mm, welche in dem nach unten etwas verjüngten Glasrohr auf Glaswolle aufruhte. Die Tropfgeschwindigkeit betrug bei allen Versuchen der Tabelle I maximal 105 Tropfen je Minute. Das zur Adsorption verwendete Aluminiumoxyd nach *Brockmann* (p. a. *Merck*) wurde mit 1-n Natronlauge vorbehandelt. Die dazu notwendige Menge richtet sich nach der Größe der verwendeten Säule und beträgt etwa das ein- bis eineinhalbfache Volumen des Aluminiumoxyds. Hernach wurde mit der zehn- bis fünfzehnfachen Menge destillierten Wassers

Tabelle I. Übersicht über die quantitative Adsorptionsfähigkeit der Aluminiumoxyd-Säule\* für Erdalkalitionen.  
(In Abhängigkeit vom  $p_H$  und der Konzentration.)

| Lsg.             | pH   | Konzentration: $\gamma$ Erdalkalitionen/ml |      |     |                |     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |                |  |
|------------------|------|--------------------------------------------|------|-----|----------------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----------------|--|
| 1000 $\gamma$    | —    | 0,25                                       | 0,50 | 1,0 | 2,6            | 5,0 | 10 | 15 | 20 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 60 | 70 | 80 | 100            |  |
| Ca <sup>++</sup> | 6—7  | +                                          | +    | +   | — <sup>2</sup> | —   | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —  | —              |  |
| Sr <sup>++</sup> | 6—7  | +                                          | +    | +   | +              | +   | +  | +  | +  | +  | +  | +  | —  | —  | —  | —  | —  | —              |  |
| Sr <sup>++</sup> | 8—9  | +                                          | +    | +   | +              | +   | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | T <sup>3</sup> |  |
| Sr <sup>++</sup> | 9—12 | +                                          | +    | +   | +              | +   | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | T  | T              |  |
| Ba <sup>++</sup> | 6—7  | +                                          | +    | +   | +              | +   | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | +  | —  | —              |  |

\* Mit 1-n Natronlauge vorbehandelt und mit destilliertem Wasser nachgewaschen.

<sup>1</sup> + ... haftet noch quantitativ.

<sup>2</sup> — ... haftet nicht mehr quantitativ.

<sup>3</sup> T ... Trübung.

nachgewaschen. Auf diese Weise erreichte man ein Haftvermögen der Kationen, besonders des Strontiums und Bariums, gegenüber den störenden Anionen (Sulfaten, Phosphaten, Silikaten, Boraten). Strontium- und Bariumionen haben eine ungleich größere Fähigkeit, an der Säule zu haften, als die Calciumionen. Interessant ist, daß die molaren Konzentrationsgrenzen, bei denen gerade noch quantitative Adsorption eintritt, fast gleich sind (für Strontium: 0,46-m und für Barium: 0,51-m gegenüber für Calcium: 0,025-m). Wahrscheinlich spielt beim Calciumion, ebenso wie bei vielen seiner Verbindungen, die größere Affinität zum Wasser (Hydrathülle bzw. starke Hygroskopizität) eine die Adsorption hindernde Rolle. Die in der Natur vorkommenden, stets großen Calciummengen werden demnach von der Säule praktisch nicht festgehalten, während Strontium- und Bariumionen bei genügend kleinen Konzentrationen (wie sie in den meisten natürlichen Wässern ohnehin schon vorhanden sind) quantitativ zurückgehalten werden. Durch größere Wassermengen verarmt die Säule an Hydroxylionen, wodurch die Haftfestigkeit von Barium und Strontium sinkt, was einem teilweisen Auswaschen gegen Ende der Adsorption bei sehr verdünnten Lösungen gleichkommt. Um dies zu vermeiden, versetzen wir die zur Adsorption gelangende Lösung mit soviel Natronlauge, daß ein  $p_H$  von etwa 8 bis 9 erreicht wird (Phenolphthalein). Das Hydroxylion<sup>3</sup> besitzt die stärkste Haftfestigkeit. Tatsächlich adsorbiert die alkalisch vorbehandelte Säule keine Anionen, wie wir im Falle des Sulfats und Phosphats bestätigen konnten. Lediglich Kieselsäure und Borsäure werden nach unseren Erfahrungen zum Teil von der Säule zurückgehalten. Verdünnte Salpetersäure löst leicht alles Strontium und Barium sowie etwas Aluminium, Eisen, Kiesel- und Borsäure aus der Säule.

### Quantitative Bestimmung.

Das salpetersaure Eluat aus der Säule wurde mit verdünnter (2-n) Salpetersäure unter Zusatz von Methylalkohol eingedampft, die Kieselsäure regulär abgeschieden und in dem so kieselsäure- wie borsäurefreien Filtrat Eisen und Aluminium als Hydroxyde gefällt. Hierauf wurden die Nitrate der Erdalkalimetalle nach *S. G. Rawson*<sup>12</sup> mit Salpetersäure von der Dichte 1,450 vom Calciumnitrat befreit und das Barium bei einem  $p_H$  von 5,4 als Chromat abgeschieden. Die Beseitigung der noch gelöst gebliebenen, weil ungefällten Restionen (Barium- und Chromationen) erfolgt an einer sauer vorbehandelten „Spezialaluminiumoxyd-Säule“\*. Das so erhaltene Strontiumnitrat kann nun nach abermaliger Salpeter-

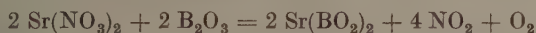
\* Dieses unter „Spezialaluminiumoxyd“ angeführte Präparat der Fa. E. Merck trug die Bezeichnung: „Aluminiumoxyd reinst, wasserfrei (kein Standardpräparat)“.

Tabelle 2. Quantitative Adsorptionsfähigkeit der Aluminiumoxyd-Säule für gelöste Kieselsäure.

| Ges.-Vol.<br>in ml | Lösung               |                  |         | Adsorption<br>in % | Anmerkung                                           |
|--------------------|----------------------|------------------|---------|--------------------|-----------------------------------------------------|
|                    | Kieselsäuregehalt in |                  |         |                    |                                                     |
|                    | γ je ml              | mg je Ges.-Menge |         |                    |                                                     |
|                    |                      | vorher           | nachher |                    |                                                     |
| 1000               | 16,7                 | 16,7             | 0,0     | 100%               | 1000 ml 1-n HNO <sub>3</sub> eluieren davon nur 40% |
| 1000               | 41,9                 | 41,9             | 7,3     | 83%                |                                                     |
| 1000               | 83,9                 | 83,9             | 31,0    | 63%                |                                                     |
| 1000               | 167,6                | 167,6            | 92,2    | 45%                |                                                     |
| 4000               | 41,9                 | 167,6            | 18,5    | 89%                |                                                     |

1000 ml 1-n HNO<sub>3</sub> eluieren davon nur 40%

säuretrennung — Strontiumnitrat ist durch die von der Adsorption von Bariumionen stammenden Natriumionen verunreinigt — quantitativ bestimmt werden. Von den vielen möglichen Methoden<sup>4</sup>, das Strontium zu bestimmen, kommt nur die Abscheidung als Sulfat oder Chromat in die engere Wahl. Wegen der geringen Löslichkeit des Strontiumchromats versuchten wir, zunächst dieses letztere Verfahren weiter auszubauen, doch eignet sich die Fällung des Strontiums als Chromat nach der Methode von *Caron* und *Raquet*<sup>5</sup>, wie dies auch schon *R. Dworzak* und *E. Kisely*<sup>5</sup> zeigen konnten, für Mikrozwecke keinesfalls. Durch Zusatz von Aceton<sup>7</sup> in urotropinalkalischer Lösung gelang es bloß, die Löslichkeit auf 6,6  $\gamma$  Strontium/ml zu erniedrigen. Die Fällung in 50%igem Alkohol, wie sie schon 1891 von *W. Fresenius* und *F. Ruppert*<sup>8</sup> empfohlen wurde, bewirkte gleichfalls keine brauchbare Erniedrigung der Löslichkeit. Die Überführung des Strontiumnitrates in das Sulfat durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure ist auch mit Zusatz von Alkohol<sup>9</sup> für die Erfassung weniger Gamma zu ungenau. Wir entschlossen uns daher, das vorhandene Strontiumnitrat in Analogie zur Umwandlung des Lithiumsulfats<sup>10</sup> mit der etwa 30fachen Menge an reiner Borsäure nach der Gleichung:



durch Glühen in das Borat zu überführen und dieses hernach maßanalytisch zu bestimmen. Eine direkte Titration mit sehr verdünnter (selbst mit 0,01-n) Salzsäure ist nicht möglich, da das gebildete Metaborat nur äußerst langsam in viel heißem Wasser löslich ist. Dagegen gelang die Auflösung leicht mit etwa 2 ml 0,01-n Salzsäure auf dem Wasserbad; diese wurden wegen der besseren Reproduzierbarkeit immer aus einer Pipette zugegeben. Die überschüssige Salzsäure titrierten wir gegen Methylrot-Methylenblau-Mischindikator zurück. Dabei verwendeten wir mit Vorteil das Prinzip der Doppeltitration<sup>11</sup>. Die Rücktitration (Verbrauch:  $b$  ml) wurde unter den gleichen Bedingungen (Endvolumen,

Indikatorkonzentration) wie die Ermittlung des Säure-Leerwertes (Verbrauch:  $a$  ml) durchgeführt. Aus der Differenz der beiden Verbräuche ergibt sich die fehlerfreie Maßzahl an ml für das gesuchte Strontiumion:

$$\begin{array}{ll}
 + 2 \text{ ml } 0,01\text{-n} = 10,0 \text{ ml } 0,002\text{-n Salzsäure} \\
 \text{Säure-Leerwert:} & a = a' + f \\
 \text{Rücktitration:} & b = a' - x + f \\
 \hline
 \text{Sr(BO}_2)_2: & a - b = x
 \end{array}$$

$a'$  — theoretisch zu erwartender Verbrauch an ml 0,002-n Boraxlösung (entsprechend den zugesetzten 2 ml 0,02-n HCl — 10 ml 0,002-n HCl);

$a$  = ml tatsächlicher Verbrauch;

$x$  — theoretischer Verbrauch an ml 0,002-n Boraxlösung entsprechend dem zu bestimmenden Strontiumion;

$f$  = ml Mehrverbrauch, verursacht durch den Indikatorfehler.

So gelang es, bei Verwendung von 0,002-n Boraxlösung als Maßlösung, den Titrationsfehler (Indikatorfehler) zu beseitigen und selbst geringe Mengen von Strontiumionen mit einer Genauigkeit von wenigen Zehntelprozenten zu bestimmen.

Tabelle 3. Maßanalytische Gehaltsbestimmung reiner Strontiumnitratlösungen durch „Rücktitration“ mit 0,002-n  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -Lösung.

| Sr <sup>++</sup> (theor.)<br>in $\gamma$ | Sr <sup>++</sup> (gef.)<br>in $\gamma$ | % Fehler | Anmerkung                                                                                                                   |
|------------------------------------------|----------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 282,0                                    | 282,9                                  | + 0,32   | Vor sämtlichen Titrationen wurde die Borsäure durch zweimaligen Methylalkoholzusatz weggekocht! Titrationsendvolumen: 15 ml |
| 282,0                                    | 281,3                                  | — 0,25   |                                                                                                                             |
| 282,0                                    | 281,2                                  | — 0,28   |                                                                                                                             |
| 564,0                                    | 563,2                                  | — 0,15   |                                                                                                                             |
| 564,0                                    | 564,9                                  | + 0,16   |                                                                                                                             |
| 564,0                                    | 564,7                                  | + 0,12   |                                                                                                                             |
| 564,0                                    | 564,6                                  | + 0,10   |                                                                                                                             |
| 564,0                                    | 563,7                                  | — 0,05   |                                                                                                                             |
| 1128,0                                   | 1128,9                                 | + 0,08   |                                                                                                                             |
| 1128,0                                   | 1127,2                                 | — 0,07   |                                                                                                                             |

### Mikroanalytische Durchführung.

#### 1. Anreicherung.

Je nach dem Gehalt eines Mineralwassers an Strontiumionen verwendet man am besten eine so große Teilmenge, daß etwa 500  $\gamma$  Strontium zu bestimmen sind.

Zur Anreicherung verwendeten wir eine Säule von mindestens 50 mm Länge und 17 mm Durchmesser, um ein sicheres Haften zu garantieren. Die in den meisten Mineralwässern in nicht unerheblicher Menge vorhandenen Natriumionen, die außerdem durch das vorhergehende Alkalisieren des Mineralwassers (gegen Phenolphthalein schwach rosa) noch vermehrt werden, haben die Eigenschaft, die Breite der Haftzone von Strontium und Barium so zu vergrößern, daß zur quantitativen Adsorption eine größere Aluminiumoxyd-Säule benötigt wird. Die Alkalisierung des Mineralwassers bis zum  $p_H$  des Umschlagpunktes des Phenolphthaleins ist notwendig, um das  $p_H$  auf der Säule nicht vorzeitig absinken zu lassen und damit die Fähigkeit, Strontium zurückzuhalten, zu verringern. Größere Mengen Bikarbonat und gelöste Kohlensäure müssen vorher durch schwaches Ansäuern mit Salpetersäure sowie Aufkochen beseitigt werden.

Eingehende Versuche zeigten, daß bis zu diesem  $p_H$  auch nach zwei Stunden Wartezeit die Phosphate, zumindest in der Konzentration, wie sie meist in den Mineralwässern auftritt, noch keine Fällung der Erdalkalimetalle hervorrufen.

Tabelle 4. Konzentrationsgrenzen der Erdalkaliphosphatfällungen.

| Erdalkalium | Erdalkalium + $HPO_4^{--}$ |      | Trübung | Fällung | bei pH |
|-------------|----------------------------|------|---------|---------|--------|
|             | Konzentration              |      |         |         |        |
|             | γ/ml                       | γ/ml |         |         |        |
| $Ca^{++}$   | bis 640                    | 9,5  | keine   | keine   | 6—10   |
| $Sr^{++}$   | bis 130                    | 9,5  | keine   | keine   | 6—10   |
| $Sr^{++}$   | bei 260                    | 9,5  | Trübung | Fällung | 9—10   |
| $Ba^{++}$   | bis 41                     | 9,5  | keine   | keine   | 6—10   |
| $Ba^{++}$   | bei 83                     | 9,5  | Trübung | Fällung | 9—10   |

Bei größerer als in obenstehender Tabelle 4 als Grenzwert angegebener Phosphationenkonzentration wird eine Störung am einfachsten durch Verdünnung mit destilliertem Wasser vermieden. Die nach dem Ansäuern und Alkalisieren (vgl. Abschnitt „Arbeitsvorschrift“) erhaltene vollkommen klare Mineralwasserlösung wird durch die von der Vorbereitung (Waschwasser, vgl. Abschnitt A) noch feuchte Aluminiumoxyd-Säule hindurchgeschickt. Bis zu einer Tropfgeschwindigkeit von 150 Tropfen pro Minute, das ist 150 ml pro 10 Minuten, ist die Adsorption quantitativ. Doch wird diese Tropfgeschwindigkeit meist nicht erreicht, da die Säule einem rascheren Durchfluß ohnedies einen größeren Widerstand entgegensetzt. Nach Beendigung der Anreicherung auf der Aluminiumoxyd-Säule wird mit der etwa das doppelte Volumen der Säule betragenden Menge destillierten Wassers gewaschen.

## 2. Elution.

Das Strontium und Barium wird auf der Säule mit dem etwa ein- einhalbfachen „Säulenvolumen“ an 1-n Salpetersäure gelöst und hernach mit der vier- bis fünffachen Menge an 0,1-n Salpetersäure herausgewaschen. Das Eluat, welches in seinem Gesamtvolumen ungefähr 100 ml beträgt, wird von dem mechanisch mitgerissenen Aluminiumoxyd durch Filtration mit einer Glasnutsche getrennt. Die Säule ist auch nach wiederholtem Behandeln mit 1-n Natronlauge nicht mehr instande, Strontium und Barium nochmals quantitativ aufzunehmen.

## 3. Trennung.

Außer Strontium und Barium befinden sich im Eluat noch Aluminium, geringe Mengen Eisen, Calcium und die Alkalimetalle (auch Teile von Lithium, wenn solches im Mineralwasser vorhanden war) als Ionen gelöst, sowie Kiesel- und Borsäure. Die Phosphorsäure ist im Eluat nicht nachweisbar. Zur Entfernung der Kieselsäure und der Borsäure wird unter Zusatz von Methylalkohol mit 2-n Salpetersäure zwei- bis dreimal eingedampft, bei 120° C getrocknet (eine Stunde) und dann mit konz. Salpetersäure aufgenommen, mit heißem Wasser verdünnt und filtriert. Diese Abscheidung wird nötigenfalls wiederholt. Anschließend wird das Aluminium als Hydroxyd mit verdünntem Ammoniak p. a. auf dem Wasserbad quantitativ gefällt; dabei ist ein Volumen von mindestens 100 ml einzuhalten, um eine Mitfällung von Strontium zu vermeiden. Trotzdem wird der Aluminiumhydroxydniederschlag am besten nochmals aufgelöst und wieder ausgefällt. Beide Filtrate werden in einem geräumigen Platintiegel auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und nach dem Abrauchen der Ammoniumsalze sowie Überspülen in einen kleineren Platintiegel noch mindestens zweimal mit wenig reiner Salpetersäure auf dem Wasserbad zur Trockne abgedampft. Nach halb- bis einstündigem Trocknen auf dem Sandbad bei nicht mehr als 120° C werden die so erhaltenen Nitrate des Strontiums und Bariums nach *S. G. Rawson*<sup>12</sup> mit Salpetersäure von der Dichte 1,42 bis 1,46 von den Nitraten des Calciums und den noch vorhandenen Alkalinitraten abgetrennt. Während Strontium- und Bariumnitrat in dieser Säure unlöslich sein sollen, lösen sich die Nitrate des Calciums und der Alkalimetalle, der Dichte der verwendeten Salpetersäure entsprechend, mehr oder weniger gut; sie werden am vorteilhaftesten mit Hilfe eines Glasfilterstäbchens abgesaugt. Genaue diesbezügliche Versuche ergaben, daß für unsere Mikroverhältnisse die Einhaltung einer bestimmten Dichte der zur Trennung verwendeten Salpetersäure unerlässlich ist (vgl. auch *R. Dworzak* und *E. Kisely*<sup>5</sup>). Eine zu konzentrierte Säure löst Calcium und die Alkalinitrate zu langsam, während etwas verdünntere Salpetersäure schon Barium und Strontium

mitzulösen beginnt (Tabelle 5). Das Optimum der Dichte liegt bei 1,450 und wurde von uns auch in allen weiteren Versuchen stets beibehalten. Trotzdem löst auch diese Säure Strontiumnitrat in einer Menge von etwa 4 g/ml, so daß wir in Hinkunft eine an Strontiumnitrat gesättigte Salpetersäure verwendeten. Diese wurde durch Zusatz von feinstgepulvertem, trockenem Strontiumnitrat und Stehenlassen bis zur vollkommenen Sättigung und Klärung bereitet. Verwendet wurde selbstverständlich nur die vorsichtig abgeheberte klare Säure. Um die Trennung zu vervollständigen, mußte der Lösevorgang stets vier- bis fünfmal wiederholt werden. Dazwischen wurden die Nitrate, um etwa eingeschlossene Fremdionen wirksam abtrennen zu können, mit wenig verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht, die Salpetersäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und hernach der Rückstand bei 110° C kurz getrocknet. Das Ende des Waschprozesses mit konzentrierter Salpetersäure konnte leicht an dem Verschwinden der letzten Natrium- und Calciumspuren in dem an der Platinöse zur Trockne verdampften Salpetersäuretropfen spektroskopisch erkannt werden.

Tabelle 5. Verhalten von reinem Strontiumnitrat gegen Salpetersäure verschiedener Dichte.

| Digeriert mit Salpetersäure |        | Strontium in γ |          | Fehler in % | Anmerkung                                  |
|-----------------------------|--------|----------------|----------|-------------|--------------------------------------------|
| Dauer in Min.               | Dichte | theoret.       | gefunden |             |                                            |
| 1                           | 1,42   | 564,0          | 443,4    | — 25        | Der Sr-Gehalt wurde maßanalytisch bestimmt |
| 5                           | 1,42   | 564,0          | 429,8    | — 30        |                                            |
| 1                           | 1,43   | 564,0          | 486,3    | — 14        |                                            |
| 5                           | 1,43   | 564,0          | 458,8    | — 19        |                                            |
| 1                           | 1,450  | 564,0          | 559,6    | — 0,8       |                                            |
| 5                           | 1,450  | 564,0          | 556,2    | — 1,4       |                                            |
| 1                           | 1,450* | 564,0          | 565,2    | + 0,2       |                                            |
| 1                           | 1,450* | 564,0          | 562,3    | — 0,3       |                                            |
| 5                           | 1,450* | 564,0          | 565,8    | + 0,3       |                                            |

\* Gesättigt mit Strontiumnitrat.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Barium kann die Summe beider Nitrate mit der 30fachen Menge Borsäure kurz geschmolzen und die so gebildeten Metaborate des Strontiums und Bariums maßanalytisch bestimmt werden (vgl. Abschnitt B). Weiters läßt sich direkt, unbeschadet des noch vorhandenen Natriumchlorids und der rückgebildeten freien Borsäure, das Barium als Chromat in gerade gegen Methylrot ( $pH = 5,4$ ) schwach salzsaurer Lösung ausfällen. Das außer Strontium- und Natriumionen noch eine geringe Menge Barium- sowie Chromat-, Borat- und Chloridionen enthaltende Filtrat kann durch eine mit Salpetersäure vorbehandelte „Spezialaluminiumoxyd-Säule“ von all diesen Ionen bis auf

Strontium und Natrium befreit und nach Abdampfen zur Trockne neuerlich einer Salpetersäure-Trennung unterworfen werden (Tabelle 6).

So gelingt es, das Strontiumnitrat von noch vorhandenem Natriumnitrat abzutrennen und endlich durch Überführen in das Metaborat mikromaßanalytisch allein zu bestimmen. Der Gehalt an Bariumionen ergibt sich dabei aus der Differenz der Verbräuche (ml Verbrauch für Strontium- und Bariumionen weniger ml Verbrauch für Strontiumionen allein = ml Verbrauch für Bariumionen).

Zur Arbeitstechnik mit dieser hochkonzentrierten Salpetersäure ist zu bemerken, daß selbstverständlich keine Gummiverbindungsstücke über

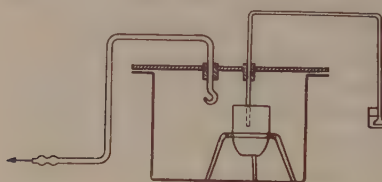


Abb. 1.

noch so gut aneinander passenden Glasröhren verwendet werden können. Wir gebrauchten daher ebenso wie R. Dworzak und E. Kisselý<sup>5</sup> ein Jenaer-Glasfilterstäbchen, das mit dem Glasbügel, welcher die Salpetersäure in den Absaugtopf<sup>13</sup> führt, verschmolzen ist (Abbildung 1). Mit diesem gelang

es auch, das Strontiumnitrat, das auf dem Filterstäbchen gewöhnlich bei der Trennung haften bleibt, ohne Verluste und zusätzliche Verunreinigungen durch Gummiersetzungsprodukte mit dem Hauptanteil des Strontiumnitrats im Platintiegel zu vereinigen. Wie in Abb. 1 dargestellt, wird dieser Rest von Strontiumnitrat in einem kleinen Mikrobecher von nur 1 bis 2 ml Inhalt mittels weniger Milliliter heißen Wassers gelöst und die wäßrige Lösung auf demselben Weg wie vorher die konz. Salpetersäure in den Absaugtopf gesaugt, in dem sich nun der zur Aufnahme der Lösung bereite Platintiegel mit dem Hauptanteil des abgetrennten Strontiumnitrats befindet. Der Tiegel ruht zweckmäßig auf einem kleinen Glasdreifuß.

Tabelle 6. Barium-Strontium-Trennung mit Hilfe der mit 1-n Salpetersäure vorbehandelten Aluminiumoxyd-Säule.

Angewandt: 1128,0  $\gamma$   $\text{Sr}^{++}$  und 302,5  $\gamma$   $\text{Ba}^{++}$ .

| Verbrauch an ml 0,002-n HCl    |                  |                    | γ gefunden |       |
|--------------------------------|------------------|--------------------|------------|-------|
| für (Sr++ und Ba++)<br>vor     | für Sr++<br>nach | ergibt für<br>Ba++ | Sr++       | Ba++  |
| der Spezialaluminiumoxyd-Säule |                  |                    |            |       |
| 15,088                         | 12,754           | 2,334              | 1117,2     | 320,7 |
| 15,071                         | 12,834           | 2,237              | 1125,3     | 307,3 |
| 15,064                         | 12,900           | 2,164              | 1130,0     | 297,3 |
| 15,073                         | 12,788           | 2,285              | 1119,9     | 313,9 |
| 15,079                         | 12,835           | 2,244              | 1124,5     | 308,4 |

## 4. Endbestimmung.

Die in dem Platintiegel befindliche Strontiumnitratlösung wird mit der etwa 30fachen Menge Borsäure versetzt und nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad vorsichtig erwärmt und schließlich mit der vollen Flamme eines guten Techubrenners 15 bis 20 Minuten geglüht. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit einer genau abgemessenen Menge Salzsäure (2 ml etwa 0,01-n\*) versetzt und auf dem Wasserbad unter öfterem Umschwenken 20 Minuten, mit einem Uhrglas bedeckt, belassen. Das in Lösung gegangene Strontiumborat wird nun mit heißem, destilliertem Wasser in den Titrationskolben gespült und

unter Zusatz von 10 ml Methylalkohol vorsichtig (gegebenenfalls im Luftbad auf dem Wasserbad) die Hauptmenge der Borsäure durch 5 bis 10 Minuten langes Kochen entfernt. Dabei werden rund 40% der zugesetzten Borsäure als Methylester verflüchtigt, so daß bei einem Titrationsvolumen von 10 bis 15 ml die störende Molarität von 0,03 m an Borsäure<sup>11</sup> nicht erreicht wird. Bei geringerem Titrationsvolumen oder höherer Borsäurekonzentration müßte man diesen Vorgang des vorsichtigen Wegkochens mit 10 ml Methylalkohol wiederholen. Ein Verlust an Salzsäure ist bei Verwendung von gut fettfrei gewaschenen, sauberen Erlenmeyerkölbchen nicht zu befürchten. Nur bei fetten Kölbchen können Verluste durch isoliert an der Glaswand verdampfende Salzsäuretropfen eintreten. Der Über-

schuß von nicht umgesetzter Säure wird nun, wie schon eingangs beschrieben, unter Anwendung des Prinzips der Doppeltitration und Ver-

Tabelle 7. Zusammensetzung des Test-mineralwassers.

| vorhandene Ionen         | in mg pro 1000 g Mineralwasser |
|--------------------------|--------------------------------|
| $\text{Sr}^{++}$         | 0,564                          |
| $\text{Ca}^{++}$         | 100, —                         |
| $\text{H}_2\text{SiO}_3$ | 78, —                          |
| $\text{HPO}_4^{--}$      | 10, —                          |
| $\text{SO}_4^{--}$       | 192, —                         |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$  | 20, —                          |

Tabelle 8. Beleganalysen mit Test-mineralwasser.

| mg $\text{Sr}^{++}$<br>je 1000 g Mineralwasser                                            |          | relativer Fehler<br>in % |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------|--------------------------|
| vorhanden                                                                                 | gefunden |                          |
| 0,5640                                                                                    | 0,5724   | + 1,5                    |
| 0,5640                                                                                    | 0,5601   | — 0,7                    |
| 0,5640                                                                                    | 0,5697   | + 1,1                    |
| 0,5640                                                                                    | 0,5746   | + 1,9                    |
| $2 \cdot 10^{-3}$ mv ( $\text{Sr}^{++}$ und $\text{Ba}^{++}$ )<br>je 1000 g Mineralwasser |          | relativer Fehler<br>in % |
| vorhanden                                                                                 | gefunden |                          |
| 13,021                                                                                    | 13,492   | + 3,6*                   |
| 13,021                                                                                    | 13,386   | + 2,8*                   |
| 13,021                                                                                    | 13,206   | + 1,42*                  |
| 13,021                                                                                    | 13,160   | + 1,07                   |
| 13,021                                                                                    | 12,880   | — 1,08                   |
| 13,021                                                                                    | 13,095   | + 0,57                   |

\* Zu wenig mit Salpetersäure ( $d = 1,450$ ) gewaschen, enthält noch  $\text{NaNO}_3$ , das nach Überführung in das Borat bei der Rücktitration mit 0,002-n Natriumtetraboratlösung ebenfalls Salzsäure (0,02-n) verbrauchte.

\* Der genaue Titer dieser Salzsäure muß nicht bestimmt werden.

wendung von Methylrot-Methylenblau-Mischindikator mit 0,002-n Natriumboratlösung zurücktitriert.

In einem Testmineralwasser der angegebenen Zusammensetzung (Tabelle 7) konnte noch eine Strontiummenge von etwa 0,5 mg je kg Mineralwasser mit einem Fehler von weniger als 2% angereichert und bestimmt werden (Tabelle 8). Bei Anwesenheit von Barium ergab sich die maßanalytische Äquivalentsumme beider Elemente mit zufriedenstellender Genauigkeit. Die Bariumionen werden an der Aluminiumoxydsäule bei den von uns verwendeten Versuchsbedingungen ebenso wie die Strontiumionen festgehalten und können somit auch quantitativ erfaßt und bestimmt werden. Über die Ausführung der Abtrennung der Barium- von den Strontiumionen wird demnächst Genaueres berichtet werden. Auch auf natürliche Mineralwässer konnte diese Methode mit Erfolg angewendet werden. Wir überprüften den Strontiumgehalt des Preblauer Sauerlings in Kärnten, der Emmaquelle in Bad Gleichenberg und der Sixtinaquelle in Oberschützen (Tabelle 9).

Tabelle 9. Mineralwasseranalysen.

| Bezeichnung<br>Herkunft         | Quell-Charakter               | mg Sr/kg           |                      | Angesetzte<br>Menge |
|---------------------------------|-------------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
|                                 |                               | Analyse            | gef.                 |                     |
| Sixtina-Quelle,<br>Oberschützen | Hypoton. Natron-<br>sauerling | 3,530 <sup>1</sup> | 3,55<br>3,59         | ungefähr<br>200 g   |
| Emma-Quelle,<br>Gleichenberg    | Hypoton. Natron-<br>sauerling | 1,93 <sup>2</sup>  | 1,98<br>2,02<br>1,99 | ungefähr<br>200 g   |
| Preblau                         | Hypoton. Natron-<br>sauerling | 0,45 <sup>3</sup>  | 0,44<br>0,45         | ungefähr<br>1000 g  |

<sup>1</sup> Doz. F. Hölzl, Graz 1942.

<sup>2</sup> 1939. Badeverwaltung Gleichenberg (Autor unbekannt).

<sup>3</sup> R. Fresenius und L. Fresenius, 1931.

### Arbeitsvorschrift.

Zur exakten quantitativen Bestimmung des Strontiumions in Wässern genügt bereits eine Menge von  $\frac{1}{2}$  mg Strontiumion/kg Mineralwasser. Bei größerer Konzentration wird die entsprechend kleinere Mineralwassermenge auf 1 kg verdünnt. Das mit einigen Tropfen 2-n Salpetersäure angesäuerte Mineralwasser wird zur Zersetzung der Bikarbonate und zur Vertreibung des Kohlendioxids wenige Minuten gekocht, nach dem Erkalten gegen Phenolphthalein schwach alkalisch gemacht und zur Anreicherung der Strontium- und Bariumionen durch die Aluminiumoxyd-Säule tropfen gelassen (Tropfgeschwindigkeit darf 100 Tropfen/Minute oder 100 ml/10 Minuten nicht überschreiten!). Als Adsorptionsröhrchen dient ein Glasrohr von 17 mm Durchmesser, das an seinem verjüngten inneren Ende mit Glaswolle verschlossen und bis zu einer Höhe von 50 mm mit Aluminiumoxyd (nach Brockmann)

gefüllt ist. Die Säule wird mit 1-n Natronlauge vorbehandelt und mit destilliertem Wasser ausgewaschen (vgl. Abschnitt A). Nach Durchsatz der Probelösung wird mit wenig Wasser nachgewaschen und mit 1-n Salpetersäure das Strontium samt dem Barium sowie Teilen von Calcium und Aluminium herausgelöst. Nach der Filtration von meist mechanisch mitgerissenem Aluminiumoxyd wird das Filtrat zur Abscheidung der Kieselsäure mit konzentrierter Salpetersäure dreimal eingedampft, der Rückstand bei 120° C eine Stunde lang getrocknet, die ausgeschiedene Kieselsäure mit etwas konzentrierter Salpetersäure befeuchtet, mit heißem Wasser verdünnt und sofort filtriert. Dieser Vorgang wird, wenn notwendig, wiederholt. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Borsäure wird diese schon bei der Kieselsäureabscheidung durch wiederholten Zusatz von Methylalkohol zur verdünnten salpetersauren Lösung als Methylester vertrieben. Im Filtrat wird mit verdünntem Ammoniak und Ammoniumnitrat Aluminium und Eisen auf dem Wasserbad ausgefällt. Die Hydroxydfällung muß bei Anwesenheit von sehr viel Strontium wiederholt werden, da sonst das gefällte Aluminiumhydroxyd Strontium mitreißt. Nach dem Eindampfen und Vertreiben der Ammoniumsalze auf dem Sandbad wird der Rückstand der Nitrats mit reinster konz. Salpetersäure ( $d = 1,450$ , gesättigt an Strontiumnitrat) ausgewaschen; die noch vorhandenen Nitrats der Alkalien und des Calciums werden dabei gelöst, während Strontiumnitrat in dieser Salpetersäure unlöslich ist.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Barium kann dieses vorher mittels Ammoniumchromates als Chromat in gerade gegen Methylrot schwach saurer Lösung gefällt werden. Das Filtrat kann hernach von den noch spurenweise in Lösung verbleibenden Barium- und Chromationen sowie Chlorid- und Borationen durch eine sauer vorbehandelte Aluminiumoxyd-Säule\* befreit werden, muß jedoch nach dem Eindampfen nochmals mit obiger konz. Salpetersäure digeriert werden (Abtrennung von Spuren von Natriumnitrat).

Das erhaltene reine Strontiumnitrat wird in wenig heißem Wasser gelöst und in einen Platintiegel übergesaugt (vgl. Abb. 1). Nach dem Eindampfen der wäßrigen Lösung wird mit der 30fachen Menge Borsäure\*\* stark geglüht, das gebildete Metaborat nach dem Erkalten in einer vorgelegten bestimmten Menge (2 ml) 0,01-n Salzsäure auf dem Wasserbad gelöst und gut nachgewaschen; die Lösung wird mit Methylalkohol aufgeköcht und schließlich unter Zusatz von Methylrot-Methylenblau-Mischindikator ebenso wie die zum Lösen verwendete Menge Salzsäure (Leertitration) unter Einhaltung des gleichen Endvolumens mit 0,002-n Natriumboratlösung auf den gleichen Farbtonwert titriert (Doppeltitration).

### Zusammenfassung.

Es wurde versucht, eine neue Methode der Anreicherung und mikroanalytischen Bestimmung des Strontiumions samt dessen Abtrennung vom Bariumion auszuarbeiten. Zur Anreicherung wurde die schwach alkalische Aluminiumoxyd-Säule verwendet, die unter Einhaltung der beschriebenen Versuchsbedingungen quantitativ alles Strontium und Barium zurückhält. Die Abtrennung von Calcium und den Alkalimetallen

\* Vgl. Anmerkung S. 154.

\*\* Die Borsäure wird zum Zwecke besserer Verteilung schon knapp vor dem völligen Eindampfen zugesetzt und gelöst.

erfolgte mittels der Salpetersäure-Methode nach *S. G. Rawson*, die wir jedoch für die Mikroanalyse durch Einhaltung einer genauen Dichte ( $d = 1,450$ ) sowie Sättigen mit Strontiumnitrat erst brauchbar machten. Weiters wurde versucht, auch vom Barium mit Ammoniumchromat abzutrennen und die Fällung durch Filtration durch eine sauer vorbehandelte „Spezialaluminiumoxyd-Säule“ zu vervollständigen. Das Strontium wurde endlich mittels Borsäure in das Borat übergeführt, dieses in einer bestimmten Menge 0,01-n Salzsäure gelöst und durch Rücktitration mit 0,002-n Natriumtetraboratlösung (Doppeltitration) bestimmt. Die Methode wurde auf einige bekannte Mineralwässer angewandt und liefert befriedigende Resultate.

#### Summary.

An attempt was made to work out a new method for the accumulation and microanalytical determination of strontium ion and its separation from barium ion. For the accumulation the weakly alkaline alumina column was used: under the described conditions it quantitatively retains all the strontium and barium. Calcium and the alkali metals are separated by the *S. G. Rawson* nitric acid method, which the authors have now made applicable for microanalysis by maintaining an exact density ( $d = 1.450$ ) and by saturation with strontium nitrate. It was also attempted to make the separation from barium by means of ammonium chromate, and to complete the precipitation by filtering through "special aluminium oxide column" which had been pretreated with acid. The strontium was finally converted into borate by means of boric acid; the salt was then dissolved in a known volume of 0.01 N hydrochloric acid, and determined by back titration with 0.002 N sodium tetraborate solution (double titration). The method was applied to several known mineral waters and yields satisfactory results.

#### Résumé.

On étudie une nouvelle méthode d'enrichissement et de dosage microanalytique de l'ion strontium, y compris sa séparation de l'ion baryum. Pour l'enrichissement, on utilise la colonne d'alumine faiblement alcaline qui, sous réserve des conditions décrites, retient quantitativement tout le strontium et le baryum. La séparation du calcium et des métaux alcalins a eu lieu au moyen de la méthode à l'acide nitrique de *S. G. Rawson* que nous avons rendue utilisable pour la microanalyse par l'observation d'une densité précise ( $d = 1,450$ ) de même, par saturation avec le nitrate de strontium. On a essayé en outre la séparation du baryum à l'aide du chromate d'ammonium et la précipitation par passage à travers une colonne d'alumine spéciale traitée préalablement aux acides. Le strontium fut finalement transformé en borate au moyen de l'acide borique. Ce dernier était dissous dans une quantité connue d'acide chlorhydrique N/100 et le titrage par retour était effectué avec une solution de borax 0,002 N. La méthode fut adaptée à quelques eaux minérales connues et a conduit à des résultats satisfaisants.

#### Literatur.

- <sup>1</sup> *O. Hahn, F. Strassmann und E. Walling, Naturwiss.* **25**, 189 (1937); *O. Hahn und E. Walling, Z. anorg. Chem.* **236**, 78 (1938).

- <sup>2</sup> *W. Noll*, Z. anorg. Chem. **199**, 193 (1931).  
<sup>3</sup> *H. Kubli*, Helv. Chim. Acta **30**, 453 (1947).  
<sup>4</sup> *R. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der Analytischen Chemie. Teil III, Bd. IIa, J. Springer Berlin. 1940. S. 346.  
<sup>5</sup> *R. Dworzak* und *E. Kisely*, Mikrochem. **30**, 154 (1942).  
<sup>6</sup> *Caron* und *Raquet*, Bull. soc. chim. France [3], **35**, 1061 (1906).  
<sup>7</sup> *K. P. McElroy*, J. Anal. Appl. Chem. **6**, 266 (1892), Chem. Zbl. 1892 II, 424.  
<sup>8</sup> *W. Fresenius* und *F. Ruppert*, Z. analyt. Chem. **30**, 671 (1891).  
<sup>9</sup> *R. Strebing* und *J. Mandl*, Mikrochem. **4**, 168 (1926).  
<sup>10</sup> *H. Balczó* und *J. Sinabell*, Mikrochem. **35**, 178 (1950); *Mazetti, de Carli*, Gmelin Syst.-Nr. **13** (B), 91 (1924).  
<sup>11</sup> *H. Balczó* und *J. Sinabell*, Mikrochem. **34**, 404 (1949). — *H. Balczó*, Z. analyt. Chem. **134**, 321 (1951).  
<sup>12</sup> *S. G. Rawson*, J. Soc. Chem. Ind. **16**, 133 (1897).  
<sup>13</sup> *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. J. Springer Wien. 1940. S. 80, Abb. 33.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

## Über eine neue Ausführungsform der gravimetrischen Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Von

Gerald Kainz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 22. Dezember 1951.)

Wie ich vor einiger Zeit kurz berichtet habe, war es möglich, eine *gravimetrische Serienbestimmung* von Kohlenstoff und Wasserstoff auszuarbeiten, bei der zur Entfernung der Stickoxyde metallisches *Kupfer* verwendet wird<sup>1</sup>.

Das bisher zur Entfernung der Stickoxyde meist verwendete *Bleidioxyd* ist zufolge seiner *störenden Nebenwirkungen* das heikelste Reagens bei der Mikro-C-H-Bestimmung (siehe z. B. *Lindner*<sup>2</sup>, *Boetius*<sup>3</sup>, *Lieb*<sup>4</sup>, *Roth*<sup>5</sup>, *Unterzaucher*<sup>6</sup>, *Wurzschnitt*<sup>7</sup>) und war schon wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen\*. Wohl lassen sich die durch Bleidioxyd möglichen Fehler, insbesondere beim Wasserstoff-Wert, bei Einhaltung gewisser Bedingungen soweit herabsetzen, daß die Analysenwerte bei Einwaagen von 3 bis 4 mg innerhalb der üblichen Toleranzgrenze von  $\pm 0,3\%$  absolut liegen (vgl. *Wurzschnitt*<sup>10</sup>). Eine weitere Genauigkeitssteigerung ist aber durch das Bleidioxyd sehr in Frage gestellt\*\*. Bei Serienanalysen kommt noch hinzu, daß das Bleidioxyd besonders durch Substanzen mit Nitrostickstoff (z. B. Pikrate) schnell erschöpft wird (vgl. *Boetius*<sup>11</sup>)\*\*\*.

\* So hält es bei 180° noch Wasser zurück, unter Umständen auch geringe Mengen Kohlendioxyd (*Lindner*<sup>8</sup>, *Boetius*<sup>9</sup>). Exakte Analysenwerte werden nur dann erhalten, wenn es zu Ende der Analyse denselben  $H_2O/CO_2$ -Gehalt aufweist wie zu Beginn der Analyse. Hierdurch kommt es bei Substanzen mit stark unterschiedlichem H-Gehalt zu erheblichen Analysenschwankungen.

\*\* Die Erfahrung zeigt, daß die bewährte *Preglsche C-H-Bestimmung ohne Verwendung von Bleidioxyd* (also bei N-freien Substanzen) viel präzisere Ergebnisse liefert als der obigen Fehlergrenze entspricht (vgl. *Wurzschnitt*<sup>7</sup>).

\*\*\* Substanzen mit Amino- oder Ringstickstoff beanspruchen das Bleidioxyd nur wenig.

In der Absicht, zu einer größeren Genauigkeit beim Kohlenstoff- und insbesondere beim Wasserstoff-Wert zu gelangen, habe ich das Bleidioxyd durch metallisches Kupfer ersetzt (vgl. vorläufige Mitteilung<sup>1</sup>). Kupfer weist nämlich gegenüber den bisher verwendeten Absorptionsmitteln<sup>12-23</sup> besondere Vorteile auf: es reduziert zuverlässig die bei der Verbrennung auftretenden Stickoxyde, wirkt nicht in merklicher Weise auf die Verbrennungsprodukte (Wasser und Kohlendioxyd) ein und verzögert auch nicht deren Ableitung. Trotz dieser anerkannt guten Eigenschaften war es bisher kaum möglich, Kupfer für die gravimetrische C-H-Bestimmung, insbesondere für Serienanalysen heranzuziehen (vgl. *Wurzschnitt*<sup>10</sup>, *Belcher*<sup>23</sup>, *Kirsten*<sup>24</sup>). Die bisher vorgeschlagenen Methoden (*Lindner*<sup>2</sup>, *Nieder*<sup>25</sup>) erwiesen sich als sehr mühsam und fanden für Serienbestimmungen kaum Verwendung (vgl. *Kirsten*<sup>24</sup>). Die Möglichkeit einer gravimetrischen Bestimmung auf dieser Basis wurde von *Boetius*<sup>26</sup> sehr in Frage gestellt. *Roth*<sup>27</sup> kommt daher beim Überblick über die derzeitige Literatur zu folgendem Urteil: „Leider stößt die Verwendung von metallischem Kupfer auf Schwierigkeiten, sobald man es in der Laboratoriumspraxis zu Rohrfüllungen für Reihenanalysen benützen will“.

Eine besondere Schwierigkeit war folgende: Zur quantitativen Oxydation von organischen Substanzen ist ein gewisser Überschuß an Sauerstoff anzuwenden. Je mehr Sauerstoff aber für die Verbrennung zugeführt wird, desto rascher wird auch die Kupferschicht oxydiert, die damit die Fähigkeit verliert, die Stickoxyde zu reduzieren. Es war also zunächst notwendig, die Mindestmenge Sauerstoff festzustellen, die zur quantitativen Oxydation *aller* Analysesubstanzen ausreicht. Dementsprechend habe ich die für Verbrennungsanalysen üblichen Oxydationsverfahren geprüft:

1. Die Oxydation erfolgt ausschließlich durch gasförmigen Sauerstoff (*Friedrich*<sup>28</sup>, *Belcher*<sup>29</sup>, *Ingram*<sup>30</sup>). Da Kupfer hierbei äußerst schnell oxydiert wird, scheidet diese Möglichkeit aus.

2. Die Oxydation erfolgt lediglich durch den Sauerstoffgehalt einer oxydierenden Rohrfüllung (z. B. Kupferoxyd) wie bei der Dumasbestimmung. Dieser Weg wurde für die C-H-Bestimmung, wie bereits erwähnt, von *Nieder*<sup>25</sup> vorgeschlagen; die Verbrennungsprodukte werden mit Stickstoff weggespült. Obwohl hierbei das Kupfer sehr geschont wird, scheint das bei dieser Arbeitsmethodik notwendige Vermischen der Substanz mit Kupferoxyd gegenüber der sonst üblichen Verbrennung im Platinschiffchen umständlicher und für Serienbestimmungen nicht so geeignet. Auch muß man das Rohr nach jeder Bestimmung abkühlen lassen und aus dem Ofen herausnehmen.

3. *Unterzaucher* zeigte nun bei seiner Stickstoffbestimmung<sup>31</sup>, daß bereits ein relativ geringer Zusatz von Sauerstoff zu einem inerten Gasstrom genügt, um selbst schwer verbrennbare organische Substanzen in

einem für die Stickstoffbestimmung ausreichenden Maße zu oxydieren. Die Zersetzungsprodukte werden dann über eine Kupferoxydschicht geleitet. Dadurch ist es möglich, die Substanzen in einem Platinschiffchen zu verbrennen.

Eigene Versuche bei der C-H-Bestimmung (Stickstoff als Treibgas, dem steigende Mengen an Sauerstoff zugemischt wurden) ergaben folgendes: ein Zusatz von 5 bis 10% Sauerstoff reichte bei den Anforderungen der C-H-Bestimmung für die quantitative Oxydation sehr vieler Substanzen aus. Bei gewissen Substanzen allerdings (wie Sterinen, Alkaloidderivaten, langkettigen aliphatischen Verbindungen) schien es besser, einen Zusatz bis zu 20% Sauerstoff zu verwenden. Aus diesem Grunde habe ich dieses optimale Gemisch — *in Form von Luft* — bei der Verbrennung *aller* Substanzen beibehalten. Mit Luft als Verbrennungsgas habe ich zirka 1000 Substanzen der verschiedensten Zusammensetzung in der nachstehend beschriebenen Apparatur analysiert. In allen bisher untersuchten Fällen erfolgte die Oxydation quantitativ\*. Hierbei habe ich niemals — bei gleichmäßiger automatischer Verbrennung — Rückstandskohle festgestellt. Betont sei, daß die Kupferschicht während der eigentlichen Verbrennung nur verhältnismäßig wenig beansprucht wird. Der zugeführte Sauerstoff wird dabei vorwiegend zur Oxydation der Substanz und zur Regenerierung von vorübergehend reduziertem Kupferoxyd verbraucht.

Die Gefahr einer zu raschen Oxydation des metallischen Kupfers bestand noch bei der Ableitung der Verbrennungsprodukte. Wie sich zeigte, sind aber diese bereits in 5 bis längstens 10 Minuten aus der glühenden Rohrfüllung herausgespült. Die verwendete Rohrfüllung verzögert kaum ihre Ableitung (hingegen sind bei Verwendung des hygroskopischen Bleidioxys 20 bis 25 Minuten Nachspülzeit erforderlich\*\*). Zuzufolge der kurzen Nachspülzeit kann also ohne weiteres Luft als Spülgas verwendet werden.

Für eine genaue gravimetrische C-H-Bestimmung war es ferner erforderlich, die mit Stickstoff gefüllten Absorptionsgefäße wieder mit Luft zu füllen. (Dem zugeführten Luftstrom wird nämlich durch die

\* *Bennet*<sup>32</sup> hat die Einrichtung von *Unterzaucher* für die Stickstoffbestimmung auf die C-H-Bestimmung übertragen und verbrennt im Stickstoffstrom, dem Sauerstoff (während der Analyse aus Perhydrol-Platin hergestellt) beigemischt wird. Ein eventueller *Sauerstoffmangel* bei der Verbrennung — die Sauerstoffzufuhr kann nicht gemessen werden — gefährdet aber die Exaktheit der C-H-Bestimmung erheblich. Da uns ohnehin ein passendes Sauerstoff-Stickstoffgemisch der erforderlichen optimalen Zusammensetzung in Form von Luft zur Verfügung steht, kann bei der C-H-Bestimmung auf die Herstellung aus Perhydrol-Platin verzichtet werden.

\*\* Bezüglich der Ableitung des Kohlendioxys kommt *Zimmermann*<sup>33</sup> zu demselben Ergebnis: kurz nach Ende der eigentlichen Verbrennung ist Kohlendioxyd bereits aus der Rohrfüllung entfernt, während die Ableitung des Wassers — durch Bleidioxyd — stark verzögert wird.

Kupferschicht quantitativ der Sauerstoff entzogen, so daß nur Stickstoff übrig bleibt. Dadurch wären besondere Vorsichtsmaßnahmen beim Wägen oder die Anwendung eines Aspirators notwendig.) Ich leite daher über eine Zuführungsleitung — unter Umgehung der Rohrfüllung — beim Schnabel des Verbrennungsrohres Luft in die Absorptionsgefäße ein. Gleichzeitig wird hierbei das eventuell im Schnabel kondensierte Wasser restlos weggeführt.

Da durch die beschriebenen Maßnahmen die Kupferschicht sehr geschont wird, läßt sich eine 7 cm lange Schicht für etwa 12 Analysen, entsprechend einer Tagesserie, verwenden.

Für Serienbestimmungen war es auch notwendig, die verbrauchte Kupferschicht schnell und einfach regenerieren zu können. Dies erfolgt zweckmäßig vor Beginn einer Tagesserie und wird im Rohr selbst vorgenommen, indem Wasserstoff über die erhitzte Schicht geleitet wird. Das gebildete Wasser kann unmittelbar beim Schnabel des Verbrennungsrohres entweichen. Nach 10 Minuten ist die Apparatur einsatzbereit. Eine Blindanalyse, wie bei Bleidioxyd, um dieses auf den richtigen Wassergehalt zu bringen (vgl. Roth<sup>34</sup>) ist hier nicht erforderlich. Um die Kupferschicht möglichst aktiv zu erhalten und um einer Sinterung vorzubeugen, wird dem Kupfergrieß Quarzgrieß gleicher Korngröße beigemischt, was sich bisher sehr gut bewährt hat.

Zusammenfassend kann man sagen: Metallisches Kupfer läßt sich nunmehr ohne besondere Schwierigkeit für *C-H-Serienanalysen* verwenden. Der Ersatz des Bleidioxys durch Kupfer brachte eine wesentliche Erhöhung der Genauigkeit der Analysenwerte. Vor allem weist die Wasserstoffbestimmung eine kleinere Fehlergrenze ( $\pm 0,10\%$ ) als bisher auf (zu demselben Urteil kommt auch Wurzschnitt<sup>7</sup> bei seiner N-H-Bestimmung). Auch bei der C-Bestimmung ließ sich eine schärfere Erfassung des C-Gehaltes erreichen (Fehlergrenze:  $\pm 0,15\%$ ).

### Apparatur.

Bezüglich der Ausführung der Apparatur schien es zweckmäßig, weitgehend die bewährten Preglschen Einrichtungen beizubehalten und nur dort davon abzuweichen, wo dies durch die Verwendung von Kupfer bedingt war.

*Gaszufuhr:* Für die Analyse wird lediglich Luft benötigt, die entweder einer *Stahlflasche* oder einem *Gasometer* entnommen wird. Der Luftaustritt aus dem Gasometer wird durch einen Hahn mit Feineinstellung (mit angefeilter Bohrung) geregelt. Von hier aus führt ein Glasrohr direkt zur Apparatur; damit erübrigt sich die Schlauchleitung und der Präzisionsquetschhahn. Auf die Glasleitung folgt der *Druckregler* (Ausführungsform nach Pregl oder Roth<sup>35</sup>), der *Blasenzähler* (gefüllt mit 50%iger Kalilauge) und ein Trockenröhrchen mit Ascarite und Anhydron. Die Verbindung zwischen den einzelnen Teilen erfolgt Glas an Glas mit gealterten Schläuchen (nach Friedrich<sup>36</sup>)\*.

\* Blindwerte durch Schlauchgas wurden nicht beobachtet. Daher wurde bei der Serienapparatur an diesen Stellen von Schliffen abgesehen.

**Dreiweghahn:** Ein Dreiweghahn B ermöglicht, die gereinigte Luft entweder ins Verbrennungsrohr A oder über die Leitung C (vgl. Abb. 1) — unter Umgehung der Rohrfüllung — direkt in die Absorptionsgefäße zu leiten.

**Verbrennungsrohr:** Dieses besteht aus Supremaxglas. Da es sich bei den bisherigen Analysen bewährt hat, lag kein Grund vor, zu Quarz überzugehen\*. Das Verbrennungsrohr ist am Schnabelende mit einem Kernschliff (NS 000) versehen. Daran schließt ein abnehmbares T-Stück an, in das die Zuführungsleitung C einmündet. Darauf folgen die Absorptionsgefäße. Es war notwendig, das T-Stück abnehmbar anzuordnen: einerseits, um bei nicht aufklappbaren Verbrennungsöfen das Verbrennungsrohr einführen zu können, andererseits, um das Wasser, welches bei Reduktion der verbrauchten Kupferschicht entsteht, ungehindert abzuleiten. Dadurch kann es sich nicht in der übrigen Apparatur kondensieren.

Die Füllung des Rohres besteht — in Richtung des Luftstromes — aus folgenden Schichten: *Platinröllchen* (2 cm Länge) zur Überbrückung des Temperaturgefälles zwischen dem beweglichen Brenner und dem Langbrenner-

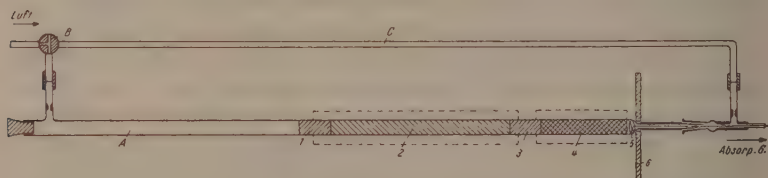


Abb. 1. 1 Ag(Pt)-Wolle, 2 CuO, 3 Ag-Wolle, 4 Cu, 5 Ag-Draht, 6 Wärmeschutzschirm.

*Silberwolle* (1 bis 1,5 cm). *Kupferoxyd-Bleichromat* (18 cm Länge)\*\*: Das Kupferoxyd wird vorher durch Auskochen mit 10%iger Essigsäure von einem etwaigen Alkaligehalt befreit; bez. der Nachteile eines alkalihaltigen Präparates vgl. *Lindner*<sup>37</sup>, *Boetius*<sup>38</sup>, *Kirsten*<sup>24</sup>. Nach einer Schicht von *Silberwolle* (3 cm Länge) folgt die *Kupferschicht* (7 cm). Zur Fixierung aller Schichten wird Quarzwolle verwendet. Die Kupferschicht wird durch Reduktion von reinstem, alkalifreiem, körnigem Kupferoxyd (Korngröße 0,3 bis 0,5 mm) mit Wasserstoff hergestellt. Um ein Zusammenbacken der Schicht hintanzuhalten, ist dem Kupfer Quarzgriß gleicher Korngröße zugemischt. Darauf folgt der *Bremspfropf*. Im Schnabel des Verbrennungsrohres und im T-Stück befindet sich ein 1,5 mm starker *Silberdraht*, durch dessen Wärmeübertragung eine Kondensation von Wasser an diesen Stellen weitgehend vermieden wird.

**Absorptionsgefäße:** Ausführungsform nach *Pregl*. Um eine Kondensation von Wasser in den Kapillaren des Wasserabsorptionsröhrchens zu vermeiden, wurde die der Apparatur zugewandte Kapillare auf 0,5 mm Innendurchmesser erweitert, ohne daß dies für die Gewichtskonstanz nachteilig gewesen wäre (in Übereinstimmung mit *Lieb-Soltys*<sup>39</sup>). Die Füllung der Röhrchen ist Anhydrone bzw. Ascarite\*\*\*. In Anbetracht dieser stark wirksamen Absorptionsmittel habe ich die Länge beider Gefäße auf 100 mm verkürzt.

\* Die Wasserabgabe des Supremaxglases ist nach *Lindner* 5 bis 15 g pro Stunde.

\*\* Will man Kupferoxyd allein verwenden, muß die Temperatur der Füllung auf 800° erhöht werden (*Zimmermann*<sup>33</sup>).

\*\*\* *Anhydrone* ist ein sehr geeignetes Absorptionsmittel für Wasser, doch ist seine Erschöpfung äußerlich schwer erkennbar. Wenn kein Drierite zur

*Verbindung der Absorptionsgefäße:* Diese erfolgt mittels imprägnierter Gummischläuche, die bei Nichtgebrauch in einer Trockenpistole (vgl. *Boetius*<sup>40</sup>) aufbewahrt werden. Zur Schonung der Gummiverbindung beim Schnabel des Verbrennungsrohres ist dort ein Wärmeschutzschirm (Spiegel) angebracht; denn das Erhitzen des Gummistückes verursacht eine Wasserabgabe und damit einen Blindwert bei der Wasserstoffbestimmung (vgl. *Lindner*<sup>41</sup>).

*Mariottesche Flasche:* Die Absorptionsgefäße sind über ein Sicherheitsröhrchen, zweckmäßig in Form eines *Flaschenträgerschen Röhrchens*<sup>42</sup>, mit der *Mariotteschen Flasche* (nach *Backeberg*<sup>43</sup>) verbunden.

*Verbrennungsöfen:* Elektrische Öfen sind der Gasheizung vorzuziehen, doch ist auf eine konstante Betriebsspannung zu achten (vgl. auch *Zimmermann*<sup>33</sup>). Die Temperatur der Öfen (eingestellt mittels Thermoelement) beträgt: Langbrenner 670 bis 680°, beweglicher Brenner 700°, Öfen für die Kupferschicht 500°. Die kleinen Öfen sind auf durchsichtigem Quarzrohr gewickelt (Fa. *P. Haack*, Wien). Bei Aufstellung der Öfen ist zu beachten, daß sie mindestens 0,5 cm über die Kupferoxydschicht hinausragen. Kupferoxyd würde sonst — infolge der tieferen Temperatur — merkbare Mengen Wasser zurückhalten.

*Automatik:* Für eine automatische Verbrennung stehen drei Möglichkeiten zur Verfügung: 1. Allmähliche Erhöhung der Temperatur bei feststehendem Brenner (*Sucharda*<sup>44</sup>). 2. Langsames Vorrücken des beweglichen Brenners gegen den Verbrennungsöfen (*Pregl*<sup>45</sup>, *Reihlen*<sup>46</sup>, *Zimmermann*<sup>33</sup>). 3. Einschieben der Substanz auf magnetischem Wege (*Kirsten*<sup>24</sup>). Ich habe von der zweiten Möglichkeit Gebrauch gemacht und verwende eine Automatik mit variierbarer Geschwindigkeitseinstellung. Als Kraftquelle dient ein AEG-Synchronmotor, dessen Tourenzahl durch ein Räderwerk auf eine niedrigere Umdrehungszahl herabtransformiert wird (zirka zwei bis drei Umdrehungen pro Minute). An der Endwelle des Motors und an der parallel dazu gelagerten Antriebswelle des Kurzbrenners sind konisch verjüngte Walzen (von 4 cm Länge) mit Rillen angebracht. Ein von Hand aus verstellbares Gummiband überträgt die Drehbewegung des Motors auf die Welle des Kurzbrenners. Dementsprechend rückt der Kurzbrenner 0,2 bis 5 mm pro Minute vor. Um ein Gleiten des Gummibandes zu vermeiden, sind die Walzen mit einer Kolophoniumlösung bestrichen.

*Schliffapparat:* Wenngleich sich Gummiverbindungen bei Serienanalysen als recht zweckmäßig erwiesen haben, habe ich auch Bestimmungen mit einer entsprechenden Schliffapparat ausgeführt. Diese ist analog Abb. 1 konstruiert, jedoch mit dem Unterschied, daß die Zuführungsleitung C abnehmbar ist, ohne daß die Verbindung zum Gasometer gelöst werden muß. Die *Pregl'schen* Absorptionsgefäße wurden ebenfalls mit Schliffen versehen, die trocken aneinandergeschlossen werden, um keine neuen Fehler durch Dichtungsmittel einzuschleppen. Beim üblichen Kapillarendurchmesser von 0,25 mm zeigte sich allerdings, daß mit und ohne Mariottescher Flasche Stauungen und daher

Verfügung steht, ist es zweckmäßig, nach der Anhydroneschicht, die die Hauptmenge Wasser aufnimmt, eine kurze Schicht  $P_2O_5$ -Bimsstein anzubringen.

*Ascarite bzw. Natronasbest* besitzt ein großes Aufnahmevermögen für Kohlendioxyd, hat jedoch den Nachteil, daß er aufquillt und Stauungen verursacht. Diese können durch Zugabe von Anhydronen oder Natronkalk vermieden werden (vgl. *Zimmermann*<sup>33</sup>). Bekanntlich ist auch die verbrauchte Füllung schwieriger zu entfernen. Leichter gelingt dies, wenn man zum Ausspülen mit Wasser ein dünnes Glasrohr mit angesetzter Olive verwendet.

Kohlendioxid- und Wasser-Verluste auftreten. Als Bedingung für die Verwendung von trockenen Schläffen wurde schließlich erkannt: im Schließsystem darf kein Strömungswiderstand auftreten, weder durch zu enge Kapillaren, noch durch eine zu kompakte Füllung der Absorptionsröhrchen. Daher wurden Röhrchen mit einem Kapillarendurchmesser von 0,5 bis 0,6 mm verwendet und zwecks Gewichtskonstanz mit Drähten verschlossen (*Boetius*<sup>47</sup>). Die damit erzielten Analyseergebnisse waren sehr gut. Bedingung ist allerdings, daß die Gefäße gut eingeschliffen sind. Anderenfalls ergibt sich daraus eine Fehlerquelle, die nicht leicht kontrollierbar ist.

### Durchführung der Bestimmung.

*Vorbereitung der Apparatur:* Vor Beginn einer Tagesserie wird die Kupferschicht reduziert. Die Reduktion erfolgt im Rohr selbst. Man leitet bei kaltem Langbrenner durch die Rohrmündung Wasserstoff über die auf 500° erhitzte, verbrauchte Kupferschicht. Das T-Stück ist vorher bereits abgenommen worden. In wenigen Minuten ist die Reduktion beendet. Die Kupferschicht ist sodann für den ganzen Tag verwendbar. Nach Durchleiten von Luft — zur Verdrängung des Wasserstoffs — wird der Langbrenner eingeschaltet. Während des Anheizens wird die erste Einwaage gemacht und die Absorptionsgefäße gewogen. Nachdem der Langbrenner die erforderliche Temperatur erreicht hat, ist die Apparatur einsatzbereit.

*Durchführung der Analyse:* Die eingewogene Substanz (3 bis 4 mg) wird im Luftstrom automatisch verbrannt; Strömungsgeschwindigkeit: 4 bis 5 ml pro Minute. Die Erfahrung zeigt, daß die Verbrennung mit einer Automatik gleichmäßiger vorzunehmen ist als von Hand aus. Auch hier gilt die von *Pregl* aufgestellte Bedingung, daß sich die Blasenfrequenz (am Blasenähler) während der Verbrennung nicht merklich ändern darf. Für die *gleichmäßige* automatische Verbrennung hat sich ein Vorvergaser (ein über den Kurzbrenner vorragendes Blechdach, das verschiebbar ist) sehr bewährt (*Zimmermann*<sup>33</sup>). Alle bisher analysierten Substanzen waren in 10 bis 15 Minuten ohne Schwierigkeit restlos vergasbar. Wenn der Kurzbrenner beim Langbrenner angelangt ist, läßt man ihn an dieser Stelle noch 10 Minuten stehen und leitet weiter Luft durch das Verbrennungsrohr (40 ml). Sodann wird der Dreiweghahn B auf die Leitung C umgestellt und Luft direkt in die Absorptionsgefäße geleitet (weitere 40 ml Luft). Hernach werden die Absorptionsgefäße abgenommen, mit einem Tuch (Leinen) gewischt und nach 10 bis 15 Minuten gewogen. Nach Ende einer Tagesserie wird die Zuführungsleitung C und das mit Krönigschem Glaskitt gedichtete T-Stück abgenommen, damit bei Beginn einer neuen Tagesserie das durch Reduktion gebildete Wasser ungehindert entweichen kann.

*Anmerkung:* Es war naheliegend, auch technischen Stickstoff, der immer Sauerstoff enthält, als Verbrennungsgas zu verwenden. Hierbei wurden — unter etwas anderen Bedingungen — ebenfalls gute Werte erhalten. Die oben beschriebene Ausführungsform hat sich aber besser bewährt.

### Zusammenfassung.

Es wird eine neue Ausführungsform der gravimetrischen Mikro-C-H-Bestimmung angegeben: die bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen auftretenden Stickoxyde werden durch metallisches Kupfer entfernt. Eine Erprobung verschiedener Stickstoff-Sauerstoffgemische

als Verbrennungsgas zeigte, daß schon ein relativ geringer Sauerstoff-zusatz genügt, um die meisten organischen Substanzen zu oxydieren. Eine vollkommene Gewähr für eine quantitative Oxydation scheint bei 20%igem Zusatz von Sauerstoff gegeben, weshalb Luft als Verbrennungsgas verwendet wird. Die Verbrennungsprodukte werden über eine Kupferoxyd-Bleichromat-Schicht geleitet. Bei der angegebenen Arbeitsweise reicht eine 7 cm lange Kupferschicht, der Quarzgriß beigemischt ist, für eine Tagesserie von 12 Analysen aus. Die verbrauchte Kupferschicht kann im Rohr schnell durch Wasserstoff regeneriert werden. Damit ist die Brauchbarkeit des Kupfers für C-H-Serienbestimmungen erwiesen. Da Kupfer weder Kohlendioxyd noch Wasser in merkbarer Weise zurückhält, lassen sich nun auch bei stickstoffhaltigen Substanzen wesentlich präzisere Analysenwerte (Fehlergrenze  $\pm 0,10\%$  für H und  $\pm 0,15\%$  für C) erhalten als mit dem hygroskopischen Bleidioxyd.

### Summary.

A new procedure is given for the gravimetric microdetermination of carbon and hydrogen. The nitrogen oxides produced in the combustion of nitrogenous materials are removed by metallic copper. Trials with various nitrogen-oxygen mixtures as combustion gases showed that even a relatively low addition of oxygen is sufficient to oxidize most organic substances. A quantitative oxidation seems to be assured by a 20% addition of oxygen and this is why air is used as combustion gas. The combustion products are passed over a bed of copper oxide — lead dichromate. Under the prescribed procedure, a 7 cm copper layer, which contains coarse quartz, suffices for a one day series of 12 analyses. The exhausted copper layer can be rapidly regenerated in the tube by hydrogen. Thus the usability of copper for C-H series determinations is demonstrated. Since copper does not retain significant amounts of carbon dioxide or water, much more precise analytical values (within  $\pm 0.10\%$  H;  $\pm 0.15\%$  C) can be obtained, even with samples containing nitrogen, than when the hygroscopic lead dioxide is used.

### Résumé.

On donne un nouveau mode opératoire pour la microgravimétrie du carbone et de l'hydrogène. Les oxydes de l'azote formés par combustion de substances azotées sont arrêtés par du cuivre métallique. Une expérience avec différents mélanges azote-oxygène comme gaz de combustion a montré que déjà une addition relativement faible d'oxygène suffit pour l'oxydation de la plupart des substances organiques. Une certitude complète pour l'oxydation quantitative paraît être donnée pour une addition de 20% d'oxygène; par suite, l'air est utilisable comme gaz de combustion. Les produits de la combustion sont dirigés sur une couche d'oxyde de cuivre-chromate de plomb. D'après le mode opératoire donné, il suffit de préparer une couche de cuivre de 7 cm de long à laquelle des grains de quartz ont été mélangés pour une série journalière de 12 analyses. La couche de cuivre utilisée peut être régénérée dans le tube par l'hydrogène. Par conséquent le cuivre est utilisable pour le dosage en série de carbone et hydrogène. Du fait que le cuivre ne retient pas d'une manière marquée soit le gaz carbonique soit l'eau,

on peut obtenir aussi maintenant pour des substances azotées des chiffres d'analyse remarquablement plus précis (écart  $\pm 0,10\%$  pour l'hydrogène et  $\pm 0,15\%$  pour le carbone) qu'avec le bioxyde de plomb hygroscopique.

### Literatur.

- <sup>1</sup> G. Kainz, *Mikrochem.* **35**, 569 (1950).
- <sup>2</sup> J. Lindner, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Verlag Chemie Berlin. 1935. S. 133.
- <sup>3</sup> M. Boetius, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach der Methode von Fritz Pregl, Verlag Chemie Berlin. 1931. S. 52.
- <sup>4</sup> H. Lieb, *Mikrochem.* **10**, 242 (1931/32).
- <sup>5</sup> F. Pregl, Quantitative organische Mikroanalyse, 6. Aufl., neubearbeitet von H. Roth, Springer-Verlag Wien. 1949. S. 36.
- <sup>6</sup> J. Unterzaucher, *Mikrochem.* **36/37**, 714 (1951).
- <sup>7</sup> B. Wurzschnitt, *Mikrochem.* **36/37**, 614 (1951).
- <sup>8</sup> J. Lindner, l. c., S. 161.
- <sup>9</sup> M. Boetius, l. c., S. 56.
- <sup>10</sup> B. Wurzschnitt, *Chem. Ztg.* **74**, 420 (1950).
- <sup>11</sup> M. Boetius, l. c., S. 63.
- <sup>12</sup> M. Boetius, l. c., S. 59.
- <sup>13</sup> A. H. Corwin, 94th meeting Amer. Chem. Soc., Sept. 9, 1937.
- <sup>14</sup> A. Dombrowsky, *Mikrochem.* **28**, 125 u. 136 (1940).
- <sup>15</sup> P. J. Elving und W. R. McElroy, *Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.* **13**, 660 (1941).
- <sup>16</sup> K. Bürger, *Die Chemie* **55**, 260 (1942).
- <sup>17</sup> A. Etienne und R. Mileur, *Ann. chim. analyt.* **28**, 215 (1946).
- <sup>18</sup> E. C. Horning und M. G. Horning, *Analyt. Chemistry* **19**, 688 (1947).
- <sup>19</sup> A. E. Heron, *Analyst* **73**, 314 (1948).
- <sup>20</sup> J. Irimescu und B. Popescu, *Z. analyt. Chem.* **128**, 185 (1948).
- <sup>21</sup> R. Belcher und D. F. Phillips, B. I. O. S. No. 1606 (British Intelligence Objectives Sub-Committee).
- <sup>22</sup> O. Zima, B. I. O. S., Final Report No. 1606.
- <sup>23</sup> R. Belcher und G. Ingram, *Analyt. Chim. Acta* **4**, 401 (1950).
- <sup>24</sup> W. Kirsten, *Mikrochem.* **35**, 217 (1950).
- <sup>25</sup> J. B. Niederl und B. Whitman, *Mikrochem.* **11**, 274 (1932).
- <sup>26</sup> M. Boetius, l. c., S. 51.
- <sup>27</sup> Pregl-Roth, l. c., S. 72.
- <sup>28</sup> A. Friedrich, Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, F. Deuticke, Leipzig u. Wien, 1933.
- <sup>29</sup> R. Belcher und C. E. Spooner, *J. Chem. Soc.* **1943**, 313.
- <sup>30</sup> G. Ingram, *Mikrochem.* **36/37**, 690 (1951).
- <sup>31</sup> J. Unterzaucher, *Chem. Ing. Technik* **22**, 128 (1950).
- <sup>32</sup> A. Bennet, *Analyst* **74**, 188 (1949).
- <sup>33</sup> W. Zimmermann, *Mikrochem.* **31**, 149 (1943).
- <sup>34</sup> Pregl-Roth, l. c., S. 68.
- <sup>35</sup> H. Roth, *Mikrochem., Molisch-Festschrift*, 373 (1936).
- <sup>36</sup> A. Friedrich, *Z. angew. Chem.* **36**, 481 (1923).
- <sup>37</sup> J. Lindner, l. c., S. 106.
- <sup>38</sup> M. Boetius, l. c., S. 47.
- <sup>39</sup> H. Lieb und A. Soltys, *Mikrochem.* **20**, 59 (1936).

<sup>40</sup> *M. Boetius*, l. c., S. 107.

<sup>41</sup> *J. Lindner*, l. c., S. 48.

<sup>42</sup> *B. Flaschenträger*, Z. angew. Chem. **39**, 720 (1926).

<sup>43</sup> *O. G. Backeberg*, Mikrochem. **21**, 135 (1936); siehe auch *J. Unterzaucher*, Mikrochem. **18**, 312 (1935).

<sup>44</sup> *E. Sucharda* und *B. Bobransky*, Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen, Braunschweig, 1929.

<sup>45</sup> *F. Pregl*, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1436 (1905).

<sup>46</sup> *H. Reihlen* und *E. Weinbrenner*, Chem. Fabrik **7**, 63 (1934); siehe auch *H. Reihlen*, Mikrochem. **23**, 285 (1937/38).

<sup>47</sup> *M. Boetius*, l. c., S. 100.

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische  
Chemie der Technischen Hochschule Graz.

## **Zur Bestimmung kleinster Eisenverunreinigungen in Reinkupfer.**

Von

**A. Gottlieb.**

Mit 1 Abbildung.

*(Eingelangt am 29. Dezember 1951.)*

Die Bestimmung der Verunreinigungen im Kupfer ist in erster Linie für die Elektroindustrie wichtig, da gewisse Elemente, selbst in Spuren, die Leitfähigkeit stark beeinflussen. Da das hier angewandte Kupfer oft einen Gehalt von 99,99% Cu aufweist, ist die Bestimmung der Verunreinigungen recht schwierig.

Auch der Eisengehalt des Kupfers muß bestimmt werden. Z. B. soll im sauerstofffreien Material die Leitfähigkeit des Kupfers mit einem Gehalt von 0,001 bis 0,005% Fe um 0,80% pro 0,001% Fe sinken<sup>1</sup>. *J. S. Smart* und *A. A. Smith*<sup>2</sup> bezeichnen den Einfluß des Eisens sogar als außerordentlich groß. Nach Angaben dieser Autoren wird die Leitfähigkeit des Kupfers durch Eisen-, sowie auch durch Kobaltzusätze am stärksten herabgesetzt.

Eine direkte Bestimmung des Eisens mittels der hier angewandten kolorimetrischen Methode der Eisenbestimmung mit o-Phenanthrolin<sup>3</sup> erwies sich als unmöglich. Im Gegensatz zu den entsprechenden Literaturangaben<sup>3, 4</sup>, die das Kupferion als nicht störend anführen, konnten wir, wie es im praktischen Teil dieser Arbeit ausführlich geschildert wird, feststellen, daß dies doch nicht ganz der Fall ist. Wenn auch das Kupfer mit o-Phenanthrolin keine irgendwie besonders sichtbare Reaktion gibt, so bindet es dennoch das letztere und entzieht es der eigentlichen Reaktion. Eine darauf deutende Erscheinung konnte bereits bei einem relativ kleinen Verhältnis des Kupfers zum Eisen (1:100) festgestellt werden. Daher ist selbst bei größeren Eisengehalten eine mindestens teilweise Abtrennung des Kupfers vom Eisen notwendig.

Es ist eine längst bekannte Tatsache, daß man nur in Spuren anwesende Elemente durch Erzeugung einer geeigneten Fällung mittels eines anderen Ions mitreißen kann. Diese Tatsache wurde hier angewandt.

Während der Niederschrift dieser Arbeit erschien ein Bericht von E. Eberius<sup>6</sup>, welcher die Bestimmung des Eisens in Zink und Aluminium zum Thema hat. Es ist interessant, daß, wiederum im Gegensatz zu der allgemein herrschenden Ansicht<sup>3, 4</sup>, auch das Zink das o-Phenanthrolin in derselben Weise beeinflusst, wie wir es beim Kupfer feststellten. Wenn auch der genannte Autor für seine Bestimmungen Sulfosalicylsäure als Reagens verwendet, so empfiehlt er dennoch, schon bei Anwesenheit geringer Kupfermengen, das Eisenion durch Aluminiumhydroxydfällung anzureichern.

Nach gründlichem Studium der Einflüsse der angewandten Reagenzien auf die Reaktion des Eisens mit o-Phenanthrolin, deren Schilderung im praktischen Teil folgt, wurde die folgende Arbeitsmethode als am besten geeignet festgestellt:

Ungefähr 1 g Kupfer wird in 15 ml Salpetersäure (1:1) gelöst und diese Lösung in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Nach gründlichem Durchmischen der Lösung wird entsprechend dem vermutlichen Eisengehalt der Probe ein aliquoter Teil in ein 100- oder 150-ml-Becherglas pipettiert. Man versetzt nun diese Lösung mit 3 ml einer Aluminiumchloridlösung (1 g  $Al^{III}$ /L) und etwas Ammoniumnitrat (etwa 0,2 bis 0,3 g), erhitzt und setzt Ammoniak zu bis alles Kupferion in das blaue Tetramminkupfer übergeführt ist. Die Probe wird aufgeköcht und der Niederschlag durch ein vorher mit Salzsäure (1:1) gewaschenes Filter filtriert. Um die Wände des Becherglases von fest anhaftenden Niederschlagsteilchen zu befreien, werden sie mit einem kleinen Stückchen Filterpapier abgewischt und das letztere auch in den Filtriertrichter gebracht. Gewaschen wird mit ammoniumnitrathaltigem Wasser, welches mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt wurde. Vollständiges Auswaschen des Kupferions ist nicht erforderlich, sondern man wäscht nur solange, bis das Filterpapier weiß erscheint, was nach zwei bis höchstens drei Waschungen erreicht ist. Das Filter wird samt Niederschlag im Platintiegel in einem Elektroofen verascht, der Rückstand mit 0,2 g Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und die Schmelze durch Umschwenken des Tiegels möglichst dünn auf die Wände des Platintiegels verteilt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel mit Wasser gefüllt und die Schmelze durch gelindes Erwärmen der Tiegelwände in Lösung gebracht. Darauf wird die Lösung mit ein wenig verd. Salzsäure angesäuert, in einen 100-ml-Meßkolben gegossen, auf 100 ml aufgefüllt und gut durchgemischt. 50 ml dieser Probe werden in einen zweiten 100-ml-Meßkolben pipettiert, 5 ml 5%ige Natriumsulfatlösung, 3 ml 1%ige o-Phenanthrolinlösung und 5 ml Acetatpuffer ( $p_H = 5,3$ ) zugefügt und zwei Minuten stehen gelassen. Darauf

wird mit 2 ml 10%iger Weinsäurelösung und 1 ml 10%iger Natriumcyanidlösung versetzt und konz. Ammoniak bis zur Auflösung der entstandenen Trübung zugefügt. Nun wird im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt und in eine 100-ml-Küvette des lichtelektrischen Universalcolorimeters Mod. III. nach *B. Lange* gegossen. Der Inhalt des ersten Kolbens wird ebenso behandelt (aber ohne Reagenszusatz) und dient zur Einstellung des Colorimeters. Man mißt die Extinktion unter Anwendung des Lichtfilters Blau BG 5<sup>5</sup>, liest den entsprechenden Wert auf der Eichkurve des Instrumentes ab und berechnet nach Abzug des Eisengehaltes der Reagenzien (in unserem Fall 2 γ), den Prozentgehalt des Kupfers an Eisen. Dauer der Bestimmung 30 bis 45 Minuten.

*Anmerkungen:*

1. Da viele Laboratoriumsgeräte aus Eisen sind, ist bei der Durchführung der Bestimmung peinlichste Sorgfalt notwendig. Besonders vermeide man jede unnötige Berührung des Filterpapiers mit den Fingern. Ist letzteres unvermeidlich, dann sollen vorher die Fingerspitzen mit Wasser abgespült werden.

2. Die erste Unterteilung der Probe ist zweckmäßig, weil durch die größere Einwaage bessere Mittelwerte erreicht werden. Außerdem werden durch die zur Lösung verwendete Salpetersäure auch Verunreinigungen eingeschleppt, deren Anteil bei größeren Einwaagen weniger ins Gewicht fällt.

3. Auch die zweite Unterteilung bzw. Halbierung der Probe ist nur eine Vorsichtsmaßnahme, da während aller hier geschilderten Versuche nicht die geringste Trübung oder Färbung der Probe zu beobachten war, die kompensiert werden mußte. Auch hier ist aber eine Teilung der Probe zweckmäßig, weil dadurch das Verhältnis der zu bestimmenden Eisenmenge zu den eingeschleppten Verunreinigungen ebenfalls günstiger wird.

Die nach dieser Methode durchgeführten Eisenbestimmungen in Kupfer sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Proben 3 bis 5 wurden durch Mischung einer Kupfersulfatlösung (50 g Cu/L) mit einer genau bekannten Eisensalzlösung hergestellt. Von den gefundenen Werten wurde dann der Eisengehalt der Kupferlösung abgezogen (Nr. 1).

Die Vergleichswerte in den Proben 6 bis 7 wurden dadurch erhalten, daß zunächst das Kupfer elektrolytisch entfernt und dann das Eisen in der praktisch kupferfreien Lösung bestimmt wurde. Probe 8 war — in Ermanglung eines anderen Probenmaterials — ein Messing mit 70,29% Cu und 29,67% Zn. Sein Eisengehalt war uns bekannt und wurde nicht von uns bestimmt.

Der Eisengehalt in den Proben 1 bzw. umgerechnet auf Kupfer in Probe 2 wurde nach keiner anderen Analysenmethode bestimmt, da die Richtigkeit der von uns erhaltenen Werte durch die Exaktheit der Werte in den Proben 3, 4 und 5 gesichert scheint.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, eignet sich die hier geschilderte und im praktischen Teil der Arbeit genau begründete Arbeitsmethode ausgezeichnet zur Bestimmung von Eisenspuren in Reinkupfer. Wiewohl hier mit einfachsten Mitteln gearbeitet wird, zeigt die Methode große Empfindlichkeit, die eigentlich nur durch die Reinheit der angewandten

Tabelle 1.

| Nr. | Bezeichnung der Probe                                     | % Fe-Gehalt | Gefunden % Fe                 |                     |
|-----|-----------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------|---------------------|
|     |                                                           |             | Einzelbest.                   | Mittelwert          |
| 1.  | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck p. a. . . |             | 0,00153<br>0,00156            | 0,00154             |
| 2.  | Probe 1 auf Cu umgerechnet                                |             | 0,00600<br>0,00613            | 0,0060 <sub>7</sub> |
| 3.  | I. ....                                                   | 0,100       | 0,098<br>0,100                | 0,099               |
| 4.  | II. ....                                                  | 0,050       | 0,0494<br>0,0490              | 0,0492              |
| 5.  | III. ....                                                 | 0,0100      | 0,0101<br>0,0101 <sub>5</sub> | 0,101               |
| 6.  | Kupfer L. ....                                            | 0,0052      | 0,00519<br>0,00543            | 0,0053              |
| 7.  | Kupfer II. ....                                           | 0,0065      | 0,00649<br>0,00641            | 0,0064 <sub>5</sub> |
| 8.  | Messing K4. ....                                          | 0,029       | 0,0290<br>0,0295              | 0,029 <sub>3</sub>  |

Reagenzien begrenzt wird. Im allgemeinen genügen jedenfalls die handelsüblichen p. a.-Reagenzien vollkommen. Die Ergebnisse der Methode sind auf etwa zwei Fehlerprozente genau.

Wenn auch diese Arbeitsmethode nur für Kupfer ausgearbeitet wurde, so ist dennoch zu erwarten, daß sie auch für die Bestimmung des Eisens in gewissen anderen p. a.-Reagenzien sehr gut zu brauchen sein wird. Bei dem heutigen Stande der mikrochemischen Arbeitsmethoden ist eine genaueste Bestimmung der Verunreinigungen in den angewandten Reagenzien oft unentbehrlich.

### Praktischer Teil.

#### Reagenzien:

**Wasser:** Es darf hier nur ein aus einer Glasapparatur destilliertes Wasser angewendet werden. Bei der Durchführung dieser Arbeit wurde ein Destillierapparat nach Stadler verwendet.

**Kupfersulfatlösung 50 g Cu/L:** 196,35 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  Merck p. a. werden in 1000 ml Wasser gelöst. Der Eisengehalt dieser Lösung war (siehe Tabelle 1 Nr. 1 und 2) 3,03  $\gamma$ /ml. Bei den durchgeführten Versuchen wurden daher immer 3  $\gamma$  pro ml der angewandten Kupferlösung von den gefundenen Eisenwerten abgezogen.

**Vergleichs- bzw. Eichlösungen:** Diese wurden durch Verdünnen einer genau analysierten Lösung von  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Merck p. a. hergestellt.

Zur Vermeidung der Hydrolyse wurden pro Liter dieser Lösung 10 ml konz. Salzsäure zugesetzt.

*Natriumsulfidlösung:* 5 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Merck p. a. werden in 100 ml Wasser gelöst. Die Lösung soll stets frisch verwendet werden, da ihr Reduktionsvermögen rasch abnimmt.

*Pufferlösung:* Es wurde eine Pufferlösung aus Natriumacetat und Eisessig verwendet. 30,6 g Eisessig und 272,14 g  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  werden in einem Liter Wasser gelöst. Dies entspricht einem Mol-Verhältnis der Essigsäure zu Acetat von 1:4 und daher einem  $\text{pH}$ -Wert von 5,3<sup>7</sup>. Auf Natriumacetat bezogen ist die Lösung 2-molar.

*Reagenslösung:* 1 g o-Phenanthrolin-Hydrochlorid Merck p. a. werden in 100 ml Wasser gelöst.

*Aluminiumsalzlösung:* 8,953 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Mallinckrodt p. a. + 10 ml konz. Salzsäure werden in einem Liter Wasser gelöst.

*Weinsäure-Lösung:* 100 g Weinsäure Merck p. a. werden im Liter Wasser gelöst.

*Natriumcyanid-Lösung 10%ig:* 10 g Natriumcyanid Merck p. a. werden in 100 ml Wasser gelöst.

Das Extinktionsmaximum des Eisen-II-Phenanthrolinkomplexes liegt für das von uns angewandte lichtelektrische Universalkolorimeter Mod. III nach B. Lange im Bereich des Lichtfilters Blau BG 5<sup>5</sup>.

### Eichkurve.

Von einer Eisenchloridlösung mit genau bekanntem Gehalt an Eisenion wurden verschiedene Mengen je in einen 100-ml-Meßkolben pipettiert.

Tabelle 2\*.

| $\gamma$ Fe/ml | $E$                |
|----------------|--------------------|
| 10             | 0,053              |
| 20             | 0,092 <sub>5</sub> |
| 30             | 0,131              |
| 40             | 0,171              |
| 50             | 0,210              |

\* Die graphische Darstellung dieser Messungen siehe Abb. 1.

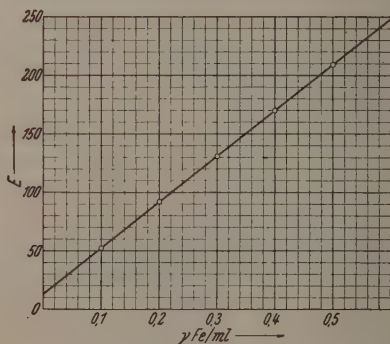


Abb. 1. Eichkurve (Tabelle 2).

Nach Zusatz von 5 ml Natriumsulfidlösung + 3 ml o-Phenanthrolinlösung + 5 ml Acetatpuffer wurde auf 100 ml aufgefüllt, die Lösung in eine 100-ml-Küvette gegossen und die Extinktion gemessen. Das Kolori-

meter wurde gegen eine 100-ml-Küvette mit reinem Wasser eingestellt. Schichtdicke: 34 mm. Die erhaltenen Werte enthält die Tabelle 2.

#### Versuche über den Einfluß des Ammoniaks.

40  $\gamma$   $\text{Fe}^{\text{III}}$  wurden in einem 100-ml-Meßkolben mit 5 ml Natriumsulfitlösung reduziert. Nach Zusatz von 3 ml Reagens werden 5 ml Ammoniak zugesetzt. Alle Versuche, sowohl mit konz. als auch mit 8%igem Ammoniak gaben zu kleine Extinktionswerte: statt 0,171 wurde 0,120, 0,130 usw. gefunden.

Versuche, bei denen zunächst 5 ml Acetatpuffer und dann Ammoniak zugesetzt wurden, ergaben, wenn zwischen Puffer und Ammoniakzusatz ein wenig gewartet wurde, gute Resultate, sonst aber auch zu niedrige Extinktionswerte (z. B. 0,150 bzw. 0,160, statt 0,171). Es ist anzunehmen, daß hier beim Zusatz von Ammoniak noch nicht alles Eisen-II-Ion vom Phenanthrolin gebunden war. Es entsteht Eisenhydroxyd, das nicht mehr reagiert.

#### Bestimmung der Reaktionszeit.

40  $\gamma$   $\text{Fe}^{\text{III}}$  wurden im 100-ml-Meßkolben mit Natriumsulfit reduziert, mit 3 ml Reagens und 5 ml Pufferlösung versetzt. Nach dem Zusatz der Pufferlösung wurden nach verschiedenen Wartezeiten 5 ml konz. Ammoniak zugesetzt, der Kolben auf 100 ml aufgefüllt und wie üblich die Extinktion bestimmt. Die erhaltenen Werte zeigt die Tabelle 3.

Tabelle 3.

| Wartezeit | E     |
|-----------|-------|
| 0'        | 0,160 |
| 1'        | 0,167 |
| 2'        | 0,171 |

Die richtige Extinktion für 40  $\gamma$   $\text{Fe}/100$  ml beträgt  $E = 0,171$ . Sobald also der Phenanthrolin-Eisenkomplex sich vollkommen ausgebildet hat, ist er auch gegenüber einem größeren Zusatz von Ammoniak beständig.

#### Einfluß der Weinsäure.

##### a) Versuche mit Weinsäurezusatz nach Bildung des Phenanthrolin-Eisenkomplexes.

Verschiedene Mengen  $\text{Fe}^{\text{III}}$  wurden in einem 100-ml-Meßkolben mit Natriumsulfit reduziert, zunächst mit 3 ml Reagens und darauf mit 5 ml

Tabelle 4.

| Verwendet $\gamma$ Fe | E                  | gefunden $\gamma$ Fe* | Fehler $\gamma$ Fe |
|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| 40                    | 0,181              | 42,6                  | + 2,6              |
| 30                    | 0,139              | 32,0                  | + 2,0              |
| 20                    | 0,102 <sub>6</sub> | 22,7                  | + 2,7              |

\* Siehe Abb. 1. Eichkurve.

Pufferlösung versetzt. Nach zwei Minuten Wartezeit wurden 5 ml 2-m Weinsäurelösung und darauf 5 ml konz. Ammoniak zugesetzt. Nach Auffüllen auf 100 ml erfolgte die Messung der Extinktion wie früher. Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

Nach Angabe von *E. Merck*<sup>8</sup> kann die Weinsäure p. a. bis 0,0005% Fe enthalten. Dadurch ist der Mehrwert von 2 bis 2,7  $\gamma$  Fe erklärlich.

#### b) Versuche mit Weinsäurezusatz vor der Reaktion.

40  $\gamma$  Fe wurden in einem 100-ml-Meßkolben mit verschiedenen Mengen einer 10%igen Weinsäurelösung versetzt. Die Probe wurde gegen Kongo-

Tabelle 5.

| g Weins./100 ml | E     |
|-----------------|-------|
| —               | 0,171 |
| 0,1             | 0,172 |
| 0,2             | 0,174 |
| 0,3             | 0,175 |
| 0,5             | 0,180 |

Tropfen verd. Salzsäure schwach angesäuert. Nach der Reduktion mit Natriumsulfit, Zusatz von Reagens, Pufferlösung und Auffüllen auf 100 ml wurde die Probe sofort in das Kolorimeter gebracht und die Einstellung der Extinktion abgewartet. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5 angeführt.

Schon beim Versuch mit einem Zusatz von 0,2 g Weinsäure/100 ml war eine merkliche Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu bemerken (4 Minuten Wartezeit). Beim Versuch mit 0,5 g Weinsäurezusatz dauerte es etwa 9 Minuten bis zur endgültigen Einstellung der Extinktion. Das leichte Ansteigen der Extinktionswerte beruht auf dem Eisengehalt der Weinsäure.

#### Einfluß des Aluminium-Ions.

Verschiedene Mengen Eisen-III-Ion wurden in einem kleinen Becherglas mit 5 ml einer 0,1%igen Aluminiumchloridlösung versetzt, mit

Tabelle 6.

| Vorgelegt $\gamma$ Fe | E                  | gefunden $\gamma$ Fe* |
|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| 20                    | 0,095              | 20,7                  |
| 40                    | 0,175              | 41,1                  |
| 50                    | 0,210 <sub>5</sub> | 50,2                  |

\* Nach Eichkurve Abb. 1.

Ammoniak gegen Kongorotpapier zunächst auf rot neutralisiert und dann mit einigen Tropfen verd. Salzsäure bis zum Umschlag auf blau versetzt. Nun wurde die Probe in einen 100-ml-Meßkolben gegossen mit 5 ml Natriumsulfitlösung, 3 ml Reagens und 5 ml Acetatpuffer versetzt. Nach zwei Minuten Wartezeit wurden 2 ml 10%ige Weinsäurelösung und darauf 5 ml konz. Ammoniak zugesetzt. Nach Auffüllen auf 100 ml erfolgte Messung der Extinktion, deren Werte aus Tabelle 6 zu entnehmen sind.

## Einfluß des Cyanid-Ions.

40  $\gamma$   $\text{Fe}^{\text{III}}$  und 5 mg  $\text{Al}^{\text{III}}$  wurden in einem 100-ml-Meßkolben mit 5 ml Natriumsulfitlösung, 3 ml Reagens und darauf mit 5 ml Acetatpuffer versetzt. Nach einer Wartezeit von zwei Minuten wurden 5 ml 2-m Weinsäurelösung, 5 ml konz. Ammoniak und darauf verschiedene Mengen einer 10%igen Natriumcyanidlösung zugefügt. Nach Auffüllen auf 100 ml erfolgte die Messung der Extinktion. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 7.

| g NaCN/100 ml | $E$    |
|---------------|--------|
| —             | 0,181* |
| 1             | 0,165  |
| 0,5           | 0,171  |
| 0,25          | 0,178  |

\* Aus Tab. 4 entnommen.

Während der Messung war ein deutliches Absinken der Extinktion bemerkbar, und zwar um so schneller, je größer der Cyanidzusatz. Nun wurden Versuche durchgeführt, bei denen nach der Beendigung der Phenanthrolin-Eisen-Reaktion 0,05 g Kupferion zugesetzt wurde. Nach dem üblichen Zusatz an Weinsäure und Ammoniak wurde tropfenweise nur so viel Natriumcyanidlösung zugesetzt als zur Entfärbung der Kupfertetramminfärbung notwendig war. Die darauf gemessene Extinktion war  $E = 0,181$  und blieb konstant. Auch ein Zusatz von nur 1 ml Cyanidlösung (0,1 g NaCN/100 ml) erwies sich als tragbar.

## Eisenbestimmung in Gegenwart von Kupfer und Aluminium.

*Versuch 1.* 40  $\gamma$   $\text{Fe}^{\text{III}}$  + 5 mg  $\text{Cu}^{\text{II}}$  + 3 mg  $\text{Al}^{\text{III}}$ . Schon beim Natriumsulfit- und Pufferzusatz war eine Grünfärbung der Probe bemerkbar. Auf Zusatz von Reagens wurde die Probe dunkelgrün. Auf Zusatz von Weinsäure erfolgte keine Änderung der Farbe, nach Zusatz von konz. Ammoniak wurde die Probe trüb und braun und schließlich führte Zusatz von Natriumcyanid ein Aufhellen der Probe und Auftreten der richtigen Eisen-II-Phenanthrolinfärbung herbei. Die Messung der Extinktion ergab  $E = 0,100$  (statt  $E = 0,171$ ).

Weitere Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

40  $\gamma$   $\text{Fe}^{\text{III}}$  + Kupferlösung + 3 mg  $\text{Al}^{\text{III}}$  wurden in einem 100-ml-Meßkolben mit 5 ml Natriumsulfitlösung + 3 ml Reagens + 5 ml Acetatpuffer (Probe wird dunkelgrün) + 1 ml Natriumcyanidlösung + 2 ml 10%iger Weinsäurelösung (Probe wird trüb und rosig gefärbt) versetzt. Nun wurde konz. Ammoniak bis zur Klärung der Probe zugesetzt.

*Versuch 2.* Mit 5 mg Kupferion

$$E_1 = 0,173 = 40,6 \gamma \text{ Fe,}$$

$$E_2 = 0,171 = 40,0 \gamma \text{ Fe.}$$

*Versuch 3.* Mit 10 mg Kupferion.

a) Durchführung wie oben geschildert:

$$E = 0,150 \text{ (statt } E = 0,171\text{).}$$

b) Doppelte Menge an Natriumsulfit zugesetzt. Sonst wie a):

$$E = 0,145 \text{ (statt } E = 0,171\text{)}.$$

c) 1,5facher Zusatz an Natriumcyanid. Sonst wie a):

$$E = 0,137 \text{ (statt } E = 0,171\text{)}.$$

d) Doppelter Zusatz an Reagens (6 ml). Sonst wie a):

$$E = 0,185 = 43,7 \gamma \text{ Fe,}$$

$$E = 0,187 = 44,1 \gamma \text{ Fe.}$$

Ein Versuch mit derselben Eisenmenge und demselben Reagenszusatz, aber ohne Kupferzusatz, ergab eine Extinktion von  $E = 0,176$ . Das sind, nach Eichkurve Abb. 1,  $41,4 \gamma \text{ Fe}$ . Wie später erwiesen wird, entspricht die Differenz zwischen den Werten mit Kupfer- und ohne Kupferzusatz ungefähr dem Eigengehalt der angewandten Kupferlösung an Eisen.

Man kann daher die hier beobachteten Erscheinungen in folgender Weise erklären: Wenn auch das Kupferion mit o-Phenanthrolin keine sichtbare Reaktion gibt, so bindet es dennoch das Reagens und entzieht es der eigentlichen Reaktion, eine Erscheinung, die in der analytischen Chemie nicht unbekannt ist und z. B. auch bei der Trennung des Nickels von Kobalt mit Dimethylglyoxim beobachtet wird<sup>9</sup>. Beim Zusatz von Cyanidion wird das Kupferion komplex gebunden und gibt dadurch das Reagens frei. Nun ist der Kupfercyanidkomplex nur im praktisch neutralen Medium ( $pH > 4^{10, 11}$ ) vollständig. Es besteht hier daher die Gefahr, daß sich Eisenhydrate bilden und die Reaktion des Eisens mit o-Phenanthrolin dennoch nicht vollständig verläuft<sup>5</sup>.

### Fällung mit Aluminiumhydroxyd.

#### a) Ohne Veraschung des Filters.

Die eisenhaltige Probe wird mit 3 ml einer Aluminiumchloridlösung (1 g Al/Liter) und mit einer Messerspitze Ammoniumnitrat versetzt. Man fügt in der Hitze Ammoniak zu, kocht die Probe auf und filtriert. Die mit ammoniumnitrathaltigem, mit einigen Tropfen Ammoniak versetztem, heißem Wasser gewaschenen Aluminium- und Eisenhydroxydniederschläge werden in verd. Salzsäure gelöst, die Lösung wiederum mit Ammoniak neutralisiert und wie üblich kolorimetriert.

Alle diese Versuche gaben keine verlässlichen Resultate wegen der Schwerlöslichkeit des Aluminiumhydroxyds und der Schwierigkeit, das verhältnismäßig große Cellulosefilter ganz eisenfrei auszuwaschen. Auch die Anwendung des Filterstäbchens nach *Emich* erwies sich als ungeeignet.

#### b) Mit Veraschung des Filters.

Verschiedene Mengen an Eisen-Ion wurden mit 3 ml Aluminiumlösung und, wie soeben geschildert, mit Ammoniak versetzt, der Nieder-

schlag abfiltriert (*Schleicher & Schüll* Nr. 589<sup>2</sup> Weißband-Filter, 9 cm Durchmesser) und gewaschen. Das Filter wird samt Inhalt in einen Platintiegel gebracht und im *Simon-Müller*-Ofen verascht. Der Rückstand wird mit 0,2 g Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und nach Beendigung des Aufschlusses die Schmelze durch Umschwenken möglichst dünn auf die Wände des Tiegels verteilt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel mit Wasser gefüllt und die Schmelze durch gelindes Erhitzen der Tiegelwände in Lösung gebracht. Darauf wurde die Lösung mit ein wenig verd. Salzsäure angesäuert, in einen 100-ml-Meßkolben gegossen und auf 100 ml aufgefüllt. Nachdem die Probe durch längeres Umschwenken des Kolbens gut durchgemischt war, wurden 50 ml davon in einen zweiten 100-ml-Meßkolben pipettiert und, wie bereits bei den Versuchen über den Einfluß des Aluminiums geschildert, kolorimetriert. Der Rest der Probe im ersten Kolben wurde in gleicher Weise behandelt wie die Probe selbst, aber ohne Zusatz an Phenanthrolin, und diente zur Einstellung des Instruments.

Zwei mit 100  $\gamma$  Fe durchgeführte Versuche ergaben eine Extinktion von  $E = 0,215$  das sind laut Eichkurve Abb. 1 51,3  $\gamma$  Fe, also um 1,3  $\gamma$  Fe zu viel.

c) Versuche unter Zusatz von Natriumcyanid.

Die wie unter b) geschildert aufgeschlossene und halbierte Probe wird nach der Reduktion mit Natriumsulfit, Zusatz von 3 ml Reagens und 5 ml Pufferlösung, zwei Minuten zur Beendigung der Reaktion stehen gelassen. Darauf werden zunächst 1 ml 10%ige Natriumcyanidlösung, dann 2 ml 10%ige Weinsäurelösung und schließlich 5 ml konz. Ammoniak zugesetzt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8.

| Vorgelegt<br>$\gamma$ Fe | $E$                | gefunden*<br>$\gamma$ Fe | Sollwert<br>$\gamma$ Fe | Fehler<br>$\gamma$ Fe |
|--------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 100                      | 0,217 <sub>5</sub> | 52                       | 50                      | + 2                   |
| 50                       | 0,119              | 26,8                     | 25                      | + 1,8                 |
| 75                       | 0,169              | 39,6                     | 37,5                    | + 2,1                 |

\* Nach Eichkurve Abb. 1.

Bei dieser Arbeitsweise wird also tatsächlich die ganze vorhandene Menge an Eisenion quantitativ erfaßt. Da der geringe Fehler bei allen drei Bestimmungen in den gleichen Grenzen bleibt, kann angenommen werden, daß er durch den Eisengehalt der Reagenzien selbst verursacht ist. Es sollen von nun an von jedem auf diese Weise erhaltenen Wert 2  $\gamma$  Fe, also der Eisengehalt der angewandten Reagenzien, abgezogen werden.

Die Durchführung praktischer Eisenbestimmungen im Kupfer ist am Anfang des Berichtes bei der Schilderung der Ergebnisse beschrieben.

### Zusammenfassung.

Unter Anwendung der Aluminiumhydroxydfällung zur Anreicherung des nur in Spuren vorliegenden Eisens wurde eine Methode zu dessen Bestimmung in Reinkupfer ausgearbeitet. Diese Bestimmung erfolgt mit o-Phenanthrolin auf kolorimetrischem Wege. Bei hoher Empfindlichkeit der Methode werden die Bestimmungen mit relativ einfachen Mitteln, in kurzer Zeit und mit großer Exaktheit durchgeführt. Die Erfassungsgrenze nach der geschilderten Arbeitsweise ist nur durch die Reinheit der angewandten Reagenzien bedingt. Neue Erfahrungen über die Selektivität des o-Phenanthrolins und seine Anwendbarkeit werden gesammelt.

### Summary.

A method has been developed for the determination of iron in pure copper. It involves the accumulation, by means of the alumina precipitation, of the iron which is present only in traces. The determination is made colorimetrically with o-phenanthroline. Through the method is exceedingly sensitive, the determinations can be carried out with relatively simple means, in a short time, and with high accuracy. The detection limit, under the prescribed procedure, is fixed only by the purity of the reagents employed. New experiences on the selectivity of o-phenanthroline and its applicability are being collected.

### Résumé.

Par emploi de la précipitation d'alumine pour l'enrichissement du fer se trouvant à l'état de trace, on a élaboré une méthode pour son dosage dans le cuivre pur. Ce dosage a lieu colorimétriquement avec l'o-phénanthroline. La méthode étant de grande sensibilité, les dosages peuvent être effectués avec des moyens relativement simples, en un temps très court et avec une grande exactitude. La limite de sensibilité d'après le mode opératoire décrit ne dépend que de la pureté des réactifs utilisés. On rassemble de nouvelles expériences sur la sélectivité de l'o-phénanthroline et sur son utilisation.

### Literatur.

- <sup>1</sup> R. E. Kirk und D. F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 4, S. 440. The Interscience Encyclopedia, Inc., New York. 1949.
- <sup>2</sup> H. J. Wallbaum, (Sammelreferat) Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen 4, 377 (1951).
- <sup>3</sup> P. Wenger, R. Duckert und Y. Rusconi, Helv. Chim. Acta 27, 757 (1944).
- <sup>4</sup> Reactifs pour l'analyse qualitative minérale. II. Rapport, Wepf & Cie, Basel.
- <sup>5</sup> A. Gottlieb, Mikrochem. 35, 320 (1950).
- <sup>6</sup> E. Eberius, Z. angew. Chem. 63, 513 (1951).
- <sup>7</sup> John Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Verlag S. Hirzel, Leipzig. 1944. S. 524.
- <sup>8</sup> E. Merck, Garantiert reine Reagenzien, Preisliste 1950. Chem. Fabrik Darmstadt.
- <sup>9</sup> W. D. Treadwell, Analytische Chemie, II. Bd. 11. Aufl. Franz Deuticke Wien. 1943. S. 133.
- <sup>10</sup> E. Geiger und H. G. Müller, Helv. Chim. Acta 26, 996 (1943).
- <sup>11</sup> A. Gottlieb, Dissertation, Graz, Technische Hochschule, 1947.

Consejo superior de investigaciones científicas. Instituto Jose Celestino Mutis  
de farmacognosia. Serrano, 113. Madrid.

## Le polymorphisme du picrate d'atropine.

Par

Luis Carreras Matas.

Avec 1 figure.

(Reçu le 12 janvier 1952.)

L. et A. Kofler<sup>1</sup> signalent que les chimistes, en dépit de la connaissance du phénomène de polymorphie chez une foule de composés, ne tiennent pas compte, dans leurs méthodes d'analyse, du fait qu'une même substance peut se présenter sous différentes formes. La plupart des erreurs relevées dans la bibliographie doivent être imputées à cet état de choses, erreurs qui pourraient être évitées par un diagnostic exact de la polymorphie.

On pourrait croire qu'il n'y a rien de nouveau à dire sur les propriétés physico-chimiques d'un alcaloïde qui, comme l'atropine a été longuement étudié. De plus, si nous nous reportons aux propriétés de l'un de ses sels, le picrate, à cause de son point de fusion bien net et de sa nature cristalline, nous voyons qu'il est utilisé dans la technique et en toxicologie pour l'identification du même alcaloïde.

Au cours de l'analyse thermique du système atropine-acide picrique, nous avons pu prouver que le picrate d'atropine est un composé polymorphe; nous lui avons trouvé deux formes cristallographiquement distinctes et de point de fusion différent.

La forme I, qui est stable et citée couramment dans la littérature possède un point de fusion de 175°; elle se produit dans les conditions normales quand on précipite le sulfate d'atropine par une solution saturée d'acide picrique. La forme II a un point de fusion de 147° et elle s'obtient en laissant refroidir à 70—80° le picrate I préalablement fondu. Cette forme II repasse lentement à la forme I quand on la maintient à une température supérieure à 95°. Il est possible d'observer la transition au microscope pourvu d'une table chauffante de Kofler en entre nicols croisés.

Comme la transformation de II en I se produit lentement, nous pouvons déterminer, au moyen d'un chauffage rapide, le point de fusion de la forme II qui est peu stable.

Ce point de fusion peut être cause des erreurs en analyses toxicologiques. En effet, il est possible, selon les conditions de précipitation du picrate, d'obtenir les formes I ou II et quand on travaille avec des liquides très complexes (ce qui arrive souvent en toxicologie) les impuretés peuvent stabiliser la forme instable en la transformant en un état métastable. Dans ce cas, on pourrait arriver à un point de fusion de  $147^{\circ}$  qui ne ferait pas penser à la présence d'atropine et l'analyse serait fausse.

Le système atropine-acide picrique possède, outre le dimorphisme du picrate, d'autres aspects intéressants qui peuvent être mis en relief dans le composé qu'ils forment au contact l'un de l'autre. Pour la préparation de celui-ci, nous avons suivi la technique de *L. et A. Kofler*<sup>2</sup> mais nous hâtons la cristallisation de l'atropine (par elle-même très lente par sa tendance à rester en état surfondu) en irradiant le composé avec des ultrasons de 400 Kc, en se servant du mercure pour transmettre l'oscillation. En étudiant le composé obtenu par contact, au microscope, entre nicols croisés, on observe parfaitement l'existence de 5 zones: l'atropine, l'eutectique entre l'atropine et le picrate d'atropine, le picrate d'atropine, l'eutectique entre le picrate d'atropine et l'acide picrique, et l'acide picrique. La fusion de chaque zone peut être suivie individuellement et nous nous sommes servis de ce fait pour la détermination du point de fusion des mélanges eutectiques  $E_1$  et  $E_2$ ; nous avons trouvé  $110^{\circ}$  et  $103^{\circ}$  respectivement et  $174-175^{\circ}$  pour la combinaison acide picrique-atropine.

Cette valeur numérique nous indique, en plus des données de l'analyse thermique du système, que la combinaison donnée par voie sèche entre l'acide picrique et l'atropine, est la même que celle donnée par la voie humide. Pendant le chauffage du composé, on observe à  $103^{\circ}$  la fusion de la zone étroite correspondant à l'eutectique  $E_2$ , à  $110^{\circ}$  commence la fusion de  $E_1$ ; à  $115^{\circ}$ , toute l'atropine fond; à  $122^{\circ}$ , se produit la fusion de l'acide picrique et il reste seulement une bande transversale formée par le picrate. Mais, avant d'atteindre le point de fusion de celui-ci, on observe qu'une solution en contact avec lui, qui est une solution saturée de picrate d'atropine dans l'atropine se sépare en deux phases liquides qui ont un indice de réfraction différent; l'une est constituée par une solution d'atropine saturée de picrate et l'autre est une solution de picrate saturée d'atropine. Cette ségrégation de phases liquides a lieu à  $152^{\circ}$ . Ceci présente un intérêt théorique car le phénomène ne se produit pas souvent avec un couple de substances qui se combinent.

À  $174-175^{\circ}$  fond ce qui reste encore, c'est-à-dire la forme I du picrate d'atropine, mais, la séparation de la phase liquide persiste jusqu'à une température de  $188^{\circ}$  à laquelle la solution redevient homogène. Cette dernière température n'est pas tout à fait exacte car la disparition de la surface de séparation se produit graduellement et il est difficile d'apprécier exactement le point où elle a lieu.

Nous donnons maintenant les renseignements qui nous ont servi pour faire le diagramme de fusion du système atropine-acide picrique.

| Acide<br>picrique<br>% | Atropine<br>% | Point<br>de fusion<br>° C |
|------------------------|---------------|---------------------------|
| 0                      | 100           | 115                       |
| 5                      | 90            | 118                       |
| 8,7                    | 91,3          | 127                       |
| 15                     | 85            | 137                       |
| 27                     | 73            | 150                       |
| 37                     | 63            | 160                       |
| 44,4                   | 55,6          | 174                       |
| 56                     | 44            | 164                       |
| 71                     | 29            | 137                       |
| 83,4                   | 16,6          | 108                       |
| 90                     | 10            | 119                       |
| 95                     | 5             | 120                       |

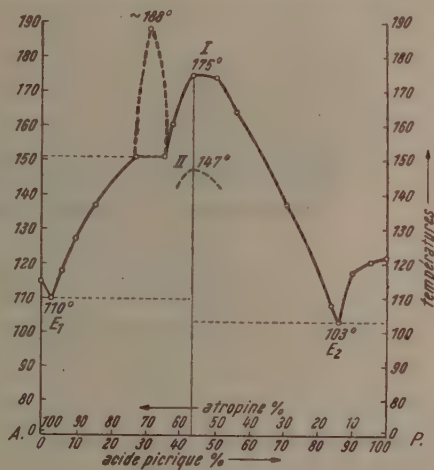


Fig. 1.

### Résumé.

On a étudié le système atropine-acide picrique et obtenu son diagramme de fusion. On signale une nouvelle forme cristalline de picrate d'atropine fondant à 147°. Le point de transformation de cette forme en la forme stable se trouve aux environs de 95°. On met en évidence une ségrégation des phases à 152° et fournit 188°, avec un léger doute, comme température critique de dissolution.

### Zusammenfassung.

Das System Atropin-Pikrinsäure wurde untersucht und dessen Schmelzdiagramm festgelegt. Hierbei zeigte sich eine neue Kristallform des Atropin-pikrates mit dem Fp. 147°. Die Umwandlungstemperatur dieser Kristallform in das stabile Pikrat wurde bei etwa 95° gefunden. Bei 152° tritt eine Mischungslücke auf; die kritische Lösungstemperatur wurde bei etwa 188° festgelegt.

### Summary.

The atropine-picric acid system has been studied and its fusion diagram has been obtained. A new crystalline form of atropine picrate has been pointed out; it melts at 147°. The transformation point of this form into the stable form is around 95°. There is a segregation of phases at 152° and the critical temperature of solution is given, with a slight doubt, as 188°.

### Bibliographie.

<sup>1</sup> L. et A. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Universitätsverlag Wagner, Innsbruck 1947. page 86.

<sup>2</sup> A. Kofler, Z. phys. Chem., Abt. A. 187, 363 (1941) et Naturwiss. 31, 535 (1943).

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

## Prozenttabellen organischer Verbindungen.

Von

Friedrich Kuffner und Wilhelm Gruber.

(Eingelangt am 21. Januar 1952.)

Unter diesem Titel brachte kürzlich *H. Gysel*<sup>1</sup> einen Hinweis auf sein im Erscheinen begriffenes Buch. Da er zugleich auf Nachteile eines von *F. Kuffner* und *W. Gruber*<sup>2</sup> unter dem gleichen Titel veröffentlichten Systems hinweisen zu müssen glaubt, sei ihm hier kurz erwidert.

Die riesige mechanische Arbeit der Neuberechnung der Prozentzahlen scheint uns nur dann gerechtfertigt, wenn nicht nur das Auffinden der zu einer gegebenen Bruttoformel gehörenden Werte damit ermöglicht wird, sondern auch umgekehrt die Ermittlung der Bruttoformeln, die mit experimentell gefundenen Analysenwerten in Einklang stehen, da gerade dieses Problem rechnerisch recht unbequem und auch unsicher ist.

Dies vermag nur unser System, das wirklich „Tabellen“ bringt, keine Listen. Wir haben es wegen seiner Übersichtlichkeit mit einem Atlas verglichen. Infolge der systematischen Anordnung ist damit die Auffindung der zu gegebenen Analysenwerten gehörigen Formel nicht nur bei Homologen möglich, was *Gysel* zuzugeben geneigt ist, sondern auch dann, wenn außer den Analysendaten keine weiteren Anhaltspunkte vorliegen. Wir finden nichts Auffälliges daran, daß man dabei die in Frage kommenden Seiten „hervorsuchen“ muß; in welchem Buche wäre dies nicht der Fall? Sicher ist, daß Listen wie die von *Richter* oder *Gysel* das so häufige und wichtige Problem des Aufsuchens der Bruttoformel aus gefundenen Analysendaten nicht zu lösen vermögen; sie sind also unzulänglich und gegenüber unserem System veraltet.

Das von uns geschaffene Werk sollte kein gigantischer Thesaurus werden, sondern preiswert auf den Schreibtisch jedes Organikers kommen; deshalb haben wir auch die Sauerstoffprocente, obwohl wir sie wegen der selbstverständlichen Kontrolle auf  $100,00 \pm 0,01\%$  stets berechnet haben, weggelassen. Ihre Berechnung aus den tabellierten Werten (durch Ergänzen auf  $100,00\%$ ) ist übrigens so wenig mühsam, daß sie niemand

ernstlich scheuen wird. Auf seltener benötigte Bruttoformeln, die „das Papier nicht lohnen“, konnte um so leichter verzichtet werden, als ja aus naheliegenden Gründen alle, auch die wichtigsten, halogenhaltigen Verbindungen wegleiben müssen.

Unser System leistet also dem Organiker bei der Lösung von zwei wichtigen Fragestellungen gute Dienste und ist darin den Listen nach *Richter* und *Gysel* überlegen; die von *Gysel* aufgedeckten Nachteile sind, wenn man die drei in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Grundeigenschaften des Systems *richtig* anwendet, nicht vorhanden\*.

### Zusammenfassung.

Das von *Kuffner* und *Gruber* entwickelte System der Anordnung von Prozentzahlen organischer Verbindungen gestattet ganz allgemein — nicht bloß bei Homologen — die rasche Auffindung der zu gegebenen Analysendaten passenden Bruttoformel(n). Es ist darin allen listenartigen Systemen überlegen.

### Summary.

The system developed by *Kuffner* and *Gruber* for arranging the percentage figures of organic compounds allows in general — not only in the case of homologs — the rapid finding of the empirical formula(s) corresponding to the given analytical data. This system would thus appear to be superior to simple lists of percentage figures.

### Résumé.

Le système mis au point par *Kuffner* et *Gruber* pour l'arrangement des chiffres de pourcentage des composés organiques permet généralement — non seulement chez les homologues — de trouver rapidement la ou les formules brutes correspondant aux chiffres donnés par l'analyse. A cet égard il est supérieur à tous les autres catalogues.

### Literatur.

<sup>1</sup> *H. Gysel*, Mikrochem. **39**, 30 (1952).

<sup>2</sup> *F. Kuffner* und *W. Gruber*, Mikrochem. **36/37**, 1177 (1950).

\* Mit den hier vorgelegten Ausführungen soll die Diskussion dieses Themas abgeschlossen sein. Die Schriftleitung.

Contribution from the Department of Chemistry, The Pennsylvania State College — State College, Pennsylvania.

## The Calibration of a Micrometer Eyepiece for the Determination of $2E$ .

By

Albert J. Pollard, L. I. Braddock, and Mary L. Willard.

(Received January, 16, 1952.)

Most methods for the direct determination of optic axial angles depend for their accuracy on the availability of materials having known optical properties. The following method requires no special equipment other than a polarizing microscope with a micrometer eyepiece and a *Bertrand* lens. It may be used for the determination of numerical aperture, of *Mallard's*\* constant for a lens system, or for the calibration of an ocular scale for the determination of values of  $2E$ .

The microscope is focused on the surface of an object of known thickness,  $h$  (about 3 cm). Graph paper is placed on the microscope stage. The image of the graph paper at the back of the objective is observed (without changing the focus) by means of a *Bertrand* lens and a micrometer ocular. Divisions,  $D$ , on the ocular micrometer corresponding to various divisions,  $L$ , on the graph paper are recorded.

Angle  $E$ , which is represented by one half of the angle included between the focal point and any two points on the graph paper equidistant from the center of the field, may be calculated from the relationship:

$$\tan E = \frac{L}{2h}.$$

When the distance,  $L$ , is the widest distance visible, angle  $E$  is one half of the angular aperture, and the numerical aperture is the  $\sin E$ .

A graph of ocular divisions versus  $2E$  gives approximate values of optic axial angles over the useful range of the lens system.

Values of  $2E$  determined on known substances agree with those listed in the literature only if the interference figure is very nearly

---

\* *Mallard's* constant:  $K = D/2 \sin E$ , if  $D$  is the distance between the points of emergence of the optic axes measured with the eyepiece micrometer.

centered and if  $D$  is taken to be the distance in ocular divisions between the outer edges of the points of emergence of the optic axes. This is consistent with the use of *Mallard's* constant which, likewise, necessitates that dimensions be taken from the same regions of the interference figure.

### Summary.

A simple method for the determination of optic axial-angles of crystals and the determination of numerical aperture of dry objectives is described. It requires the use of graph paper and of a microscope equipped with a *Bertrand* lens and an ocular micrometer.

### Zusammenfassung.

Eine einfache Methode für die Bestimmung optischer Achsenwinkel von Kristallen und der numerischen Öffnung von Trockenobjektiven wird beschrieben. Sie benötigt nur Millimeterpapier und ein mit einer *Bertrandschen* Linse und einem Okularmikrometer versehenes Mikroskop.

### Résumé.

On décrit une simple méthode afin de déterminer d'angles axiaux optiques, ou d'ouvertures numériques d'objectifs secs. Elle inclut l'emploi de papier millimétré et d'un microscope fourni d'une linse *Bertrand* et d'un mètre oculaire.

Aciéries de Longwy (Thionville). — Laboratoire des Charbons et Cokes.

## Altération de l'amiante sodé.

Par

Raoul Wildenstein.

(Reçu le 29 janvier 1952.)

L'amiante sodé est un réactif extrêmement commode qui est utilisé dans bien des laboratoires à la place de la chaux sodée pour absorber l'anhydride carbonique formé lors d'une analyse élémentaire par exemple ou de toute autre opération exigeant une absorption complète et instantanée de ce corps. Nous avons utilisé avec pleine satisfaction ce réactif durant quatre années; or voici qu'il y a quelques mois nous avons pu observer les phénomènes suivants:

1° Un flacon d'un kilo d'amiante sodé Merck avait été mis en service six mois auparavant. Il servait à remplir un flacon plus petit que l'on chargeait de 100 à 150 gr chaque fois que la chose était nécessaire; le gros flacon était par conséquent très rarement ouvert. C'est dans le petit que l'on puisait le réactif destiné aux absorbeurs. Or, brusquement, le contenu d'un tube en U fraîchement regarni ne s'est pas carbonaté à l'entrée du courant gazeux mais au bas de la première branche, d'une part, à la sortie de la seconde, de l'autre. Il restait donc de fortes zones apparemment non carbonatées. Quinze jours plus tard tout le produit du grand flacon de réserve ne réagissait plus, lui aussi, que de façon irrégulière. Un dosage volumétrique prouvait pourtant que l'amiante sodé contenait toujours une forte quantité de soude libre et très peu de carbonate de soude. Il est à remarquer qu'un broyage rapide rendait au réactif une forte part de son pouvoir absorbant vis-à-vis de  $\text{CO}_2$ .

2° Nous nous sommes alors procuré de l'amiante sodé frais de la même marque dans les deux grosseurs „feinkörnig“ et „hirsekorngröÙ“ et avons observé une non-réactivité vis-à-vis de  $\text{CO}_2$  ou une réactivité extrêmement faible sur le produit extrait de flacons que nous venions de desceller. Là aussi nous avons mesuré une teneur en soude libre de l'ordre de 85% et une teneur en carbonate de 3,6%.

3° Nous avons pu observer le même phénomène sur de l'amiante sodé B.D.H. (4 to 10 Mesh) et enfin sur le même produit de marque inconnue mais livré sous étiquette du revendeur. Enfin, nous apprenons que certains lots d'Ascarite (amiante sodé américain) nouvellement livrés ne réagissent pas non plus.

Le phénomène est caractérisé par les trois points suivants:

- a) grosse quantité de soude libre;
- b) absorption extrêmement lente de l'anhydride carbonique par le produit brut;
- c) régénération plus ou moins efficace du produit par un broyage rapide.

Tout se passe comme si les grains étaient enrobés d'une pellicule pratiquement imperméable à l'anhydride carbonique. Nous supposons qu'il s'agit d'une couche extrêmement fine de carbonate de sodium.

### Résumé.

L'auteur signale des cas d'altération de l'amiante sodé, en donne l'explication et prévient ainsi les fabricants du produit.

### Zusammenfassung.

Einige Fälle mangelnder Haltbarkeit von Natronasbest werden beschrieben. Die dafür gefundene Erklärung richtet sich besonders an die Hersteller dieses Produktes.

### Summary.

The author points out some instances of the alteration of ascarite and gives an explanation of this change. He thus forewarn the manufacturers of this product.

Aus der Chemischen Abteilung des Paracelsus-Institutes Bad Hall,  
Oberösterreich.

## Zur Bestimmung des Jodgehaltes der Luft.

Von

H. Spitzky.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 11. Februar 1952.)

Im Rahmen von Studien über das ausgeprägte Jodmilieu in Bad Hall, Oberösterreich (*H. Lieb* und *H. Spitzky*<sup>1</sup>), war die eingehende Bestimmung des Jodgehaltes der Luft notwendig. Da diese Untersuchungen sowohl auf Innenräume mit Inhalationseinrichtungen zur Jodtherapie als auch auf die Außenluft in Bad Hall und seiner näheren Umgebung ausgedehnt werden mußten, sollte die angewandte Methodik für Jodbestimmungen der Luft im Bereich von 0,1 bis über 1000  $\gamma$  geeignet sein.

*Th. v. Fellenberg*<sup>2</sup> hat sich als erster mit Luftjod befaßt und eine Apparatur und Methode entwickelt, deren Vorteil in der raschen Probenahme liegt, was in Anbetracht der schnell wechselnden Verhältnisse der Atmosphäre oft erwünscht ist. Ihre Nachteile liegen einerseits in einer ungenauen Messung des Luftquantums, anderseits in einer vielleicht nicht quantitativen Absorption von Jod, da verhältnismäßig große Luftmengen mit Druck durch die Absorptionsvorlage gepreßt werden. *H. Cauer*<sup>3</sup> berücksichtigte diese Mängel und veränderte die Art der Probenahme. Die Luft wird unmittelbar durch Waschflaschen, die mit Pottaschelösung beschickt sind, gesaugt und dabei fein verteilt. Die nachfolgende Bestimmung des Jods führte er kolorimetrisch durch. *R. Fischer* und *T. Langhammer*<sup>4</sup> haben diese Methode insbesondere in der Aufarbeitung der Pottaschelösung vereinfacht. Sie verlassen die kolorimetrische Endbestimmung und titrieren direkt nach *Winkler* den Verdunstungsrückstand nach der Alkoholextraktion. Die Autoren verzichten dabei auf das Durchziehen des Rückstandes durch die Flamme, da sie annehmen, daß etwaige Staubteilchen, die wohl beim Kolorimetrieren stören können, bei der Titration ohne Bedeutung sind. Unsere Erfahrungen bestätigen diese Annahme nicht.

Wir verwendeten bei Luftjodanalysen, die Mengen bis zu maximal 5  $\gamma$  J/m<sup>3</sup> erwarten ließen, im wesentlichen die von *R. Fischer* und *T. Langhammer* (l. c.) vereinfachte *Cauersche* Methode, legten jedoch besonderen

Wert auf restlose Zerstörung der organischen Substanz in der Platinschale. Bei Analysen der Luft in Innenräumen, in denen Jodsole mit etwa 13,6 g gelöster fester Bestandteile pro Liter versprüht wird, berücksichtigten wir die von *J. F. Reith*<sup>5</sup> aufgestellten Störungsdiagramme.

Schon *Th. v. Fellenberg* (l. c.) und in der Folge *H. Cauver* (l. c.) zerstörten die bei Luftentnahmen immer in die Pottasche gelangende organische Substanz durch vorsichtiges Erhitzen des Verdunstungsrückstandes nach der Alkoholextraktion in der freien Flamme. Wir benutzten hierzu einen auf 450° C regulierten elektrischen Muffelofen, erhitzen damit 10 Minuten und vermieden weitgehend die Gefahr von Jodverlusten durch lokale Überhitzung. Geringfügige Reste organischer Substanz, die man an der bräunlichen Farbe des Rückstandes erkennen kann, zerstörten wir vorsichtig über dem Bunsenbrenner. Diese Operation ist nicht nur bei der Endaufarbeitung der Luftanalysen erforderlich, sondern ist auch eine Grundvoraussetzung für das Gelingen anderer Jodanalysen. Die Nichtbeachtung dieser Maßnahme führt unter Umständen nach unseren Erfahrungen zu Fehlresultaten bis zu 100%.

*Arbeitsvorschrift für Luftjodanalysen bis zu maximal 5  $\gamma$  J/m<sup>3</sup>.*

Zwei Jenaer Waschflaschen mit Glasfritte werden mit einer 13%igen Pottaschelösung (25 und 30 ml) beschickt, dann eine Saugflasche, der Gasmesser und die Luftpumpe zugeschaltet. Die Pumpenleistung beträgt etwa 400 l/Stunde. Bei Jodgehalten unter 2  $\gamma$  J werden 2000 bis 3000 l durchgesaugt, bei höheren genügen 1000 bis 2000 l. Nach Beendigung der Probenahme wird die Pottaschelösung quantitativ in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben gespült und auf dem Wasserbad bis zum Auftreten der ersten Kristalle eingengt. Die noch heiße Lösung wird mit 15 ml absolutem Alkohol versetzt und kurz aufgeköcht. Sodann wird der Kolben heftig geschüttelt, bis die Pottasche erkaltet ist und einen zähen Brei bildet. Dieser Kristallbrei darf nicht sofort nach der Zugabe des Alkohols entstehen, da sonst die quantitative Auswaschung des Kaliumjodids erschwert ist. Die Lösung darf aber auch nicht flüssig bleiben, da dies die Abtrennung des Alkohols erschwert. Der Alkoholextrakt wird nun durch ein trockenes Filter gegossen und sodann dieselbe Operation zweimal wiederholt. Die dritte Alkoholextraktion erfolgt ohne Aufkochen. Die vereinigten Extrakte werden zusammen mit dem Waschkalkohol in eine Platinschale gebracht. Der Alkohol wird unter einem in 30 cm Entfernung angebrachten *Philips*-Hartstrahler abgedunstet. Dadurch wird Verspritzen und damit Jodverlust vermieden. Die hauchdünne Schicht, die zum Teil Pottasche enthält, wird für 10 Minuten in dem regulierbaren elektrischen Muffelofen bei 450° C erhitzt. Allenfalls unzerstörte Staubeilchen bzw. organische Substanz, die sich durch braune

Stellen im sonst weißen Belag der Platinschale abheben, werden durch lokale Erhitzung über offener Flamme endgültig zerstört. Hierbei darf nicht bis zum Glühen der Platinschale erhitzt werden. Der Rückstand wird mit wenigen Tropfen deionisierten bzw. destillierten Wassers (siehe weiter unten) quantitativ in ein Titriergefäß gespült und nach *Winkler* unter Verwendung der *Gorbach*-Bürette mit 0,005-n Thiosulfatlösung gegen Stärkelösung nach *Ballezo* und *Mondl*<sup>6</sup> auf farblos titriert. Die Titerstellung der Maßlösung erfolgt durch gleiche Behandlung und Titration einer Lösung bekannten Jodgehaltes (Kaliumjodid p. a., jodatfrei), der in der Größenordnung der Probe liegt (100  $\lambda$  0,005-n Thiosulfatlösung entsprechen 10,58  $\gamma$  J).

Bei *Jodmengen über 5  $\gamma$  J/m<sup>3</sup>* wurde die Methodik insoweit abgeändert, als durch Vergrößerung und Vermehrung der Absorptionsvorlagen sowie durch Verminderung der Ansauggeschwindigkeit und -dauer für quantitatives Auswaschen von Jod aus den durchgesaugten Luftmengen Sorge getragen wurde. Um sicherzugehen, daß beim Ansaugen keinerlei Jodverluste eintreten, wurde jeweils die letzte Waschflasche gesondert auf ihren Jodgehalt untersucht. Für etwa 1200  $\gamma$  J/m<sup>3</sup> verwendeten wir einen mit einer Glasfritte versehenen 500-ml-Meßzylinder ohne Auslauf als Eingangsflasche und beschickten diesen mit 300 ml 13%iger Kaliumkarbonatlösung. Anschließend wurden zwei Jenaer Waschflaschen mit insgesamt 100 ml 13%iger Pottaschelösung geschaltet. Die Pottaschelösung der Ausgangsflasche enthielt bei diesen Bestimmungen kein Jod. Die Ansauggeschwindigkeit betrug etwa 200 l/Stunde, das analysierte Luftquantum 300 bis 400 l. Bei den später erwähnten Untersuchungen an Inhalationsapparaten wurde die Ansaugdauer auf 5 Minuten reduziert, die durchgesaugte Luftmenge betrug in Anlehnung an das menschliche Atemvolumen etwa 8 l pro Minute. Durch diese Variierung von Ansauggeschwindigkeit, Luftquantum, Menge der Absorptionsflüssigkeit und jedesmalige Überprüfung der Ausgangsflasche auf Jodfreiheit gelangen Bestimmungen bis zur 2000fachen Jodmenge des *Fellenberg*-Mittels für Zentraleuropa vor 1933 mit 0,6  $\gamma$  J/m<sup>3</sup>.

Da die in den Inhalationsapparaten versprühte Jodsole etwa 59 Gew.-% Chlor enthält, mußte die Aufarbeitung des Alkoholextraktes entsprechend abgeändert werden. Dieser wurde nicht sofort in die Platinschale, sondern in einen kleinen Erlenmeyerkolben filtriert, eingedampft, der Rückstand abermals extrahiert und der Extrakt wieder in einen kleinen Erlenmeyerkolben filtriert; erst nach der dritten Auswaschung wurde das Filtrat in die Platinschale gebracht. Das Aufkochen der Pottaschelösung mit Alkohol mußte entfallen und die Extraktion stets so schnell erfolgen, daß die Chloride nicht mehr in die Schale und in die Endlösung gelangen konnten.

*Reinigung der Reagenzien.*

Für das Gelingen derartiger Analysen ist die Jodfreiheit der Reagenzien Voraussetzung. Ihre Reinigung ist mehrfach beschrieben worden (*Th. v. Fellenberg<sup>2</sup>, R. Fischer und T. Langhammer<sup>4</sup> u. a.*).

Durch 16maliges Ausschütteln einer gesättigten Kaliumkarbonatlösung mit Alkohol oder durch Extraktion im Soxhlet-Apparat und anschließendes Trocknen und Glühen wird alles Jod entfernt. Den jodfreien absoluten Alkohol erhielten wir durch Destillation über Kaliumkarbonat.

Für unsere zahlreichen Jodanalysen trachteten wir, eine möglichst einfache und zuverlässige Befreiung des destillierten Wassers von Jod zu erreichen. Einfach destilliertes Wasser aus der Universal-Schliiffdestillationsapparatur von *K. Bartelt*, Graz, enthielt noch  $9,5 \gamma$  J/l. (das Trinkwasser von Bad Hall enthält  $15,3 \gamma$  J/l). Die zweite Destillation über Kaliumkarbonat führte zu jodfreiem Wasser.

Die Destillationsapparatur von *K. Schmitt*, Graz, die mit Bad-Haller Trinkwasser gespeist wird, ergab Wasser mit  $7,5 \gamma$  J/l. Die Verwendung des automatischen gläsernen Destillationsapparates von *P. Haack*, Wien, führte bei der Destillation über Kaliumkarbonat nur zu 2 l jodfreiem Aqua dest. Eine Jodbestimmung nach 5 l Destillat ergab bereits  $3,7 \gamma$  J/l. Die beste Jodbefreiung ergab eine Deionisierungsanlage mit Ionenaustauschern nach *F. C. Nachod<sup>7</sup>*. Die Säule zum Anionenaustausch war mit IRA 400, die für den Kationenaustausch mit KSB\* beschickt. Diese Anlage kann sich selbst überlassen bleiben und liefert absolut jodfreies Wasser.

*Ergebnisse.*

Mit diesen Methoden führten wir in Bad Hall und seiner unmittelbaren Umgebung 70 Luftjodbestimmungen unter gleichzeitiger örtlicher Beobachtung meteorologischer Daten durch. Hierbei konnten wertvolle Zusammenhänge zwischen örtlichen Gegebenheiten, Wettergeschehen und Jodgehalt der Luft festgestellt werden (siehe *H. Lieb* und *H. Spitzyl*). Die von *R. Fischer* und *T. Langhammer<sup>4</sup>* auf Grund ihrer Analysen in Graz-Stadt und einigen Orten der Steiermark aufgestellte Vermutung, daß der Jodgehalt der Luft am Boden am geringsten sei, können wir für Bad Hall nicht bestätigen. Aus unseren oben zitierten Untersuchungen geht hervor, daß insbesondere die Bodenwärme für eine verstärkte Abdunstung von Jod aus dem Erdreich verantwortlich gemacht werden muß. Auch die Jahreszeit spielt eine entscheidende Rolle, die Winterwerte zeigen ein Minimum, die Sommerwerte ein Maximum des Jodgehaltes der Luft. Der Kreislauf des Jodes — atmosphärisches Jod, Auswaschen durch Niederschläge, Aufnahme des Elementes in den Boden und Rückkehr aus demselben in die Atmosphäre — machen es verständlich, daß die Werte unmittelbar über dem Erdreich erhöht sein müssen. Angeregt durch das Postulat von *Chatin*, der Jodgehalt der Atmosphäre sei in

\* Für die freundliche Überlassung der Ionenaustauscher danke ich den Herren Dr. *E. Abrahamczik*, Ludwigshafen/Rhein, und Dr. *H. Flaschka*, Graz.

höheren Regionen geringer, stellte *Th. v. Fellenberg*<sup>2</sup> eine Berechnung über die Verteilung des Jods in der Atmosphäre auf Grund des *Daltonschen* Gesetzes an und fand, daß in 1000 m Meereshöhe der Jodgehalt der Luft bereits auf 37,5% des Jodgehaltes der Luft in Meereshöhe absinkt. Diese Werte gelten für eine ruhige Atmosphäre. Auch unsere Niederschlagsuntersuchungen, deren Probenahme in verschiedenen Höhen über dem Erdboden erfolgte, bestätigten diese Anschauung.

Tabelle 1. Beispiele von Jodbestimmungen der Luft.

| Probenahme                      |              | Liter Luft analysiert | $\gamma$ J/m <sup>3</sup> | Bemerkung                                                |
|---------------------------------|--------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------|
| Ort                             | Datum        |                       |                           |                                                          |
| 1. Zentrum Kurbereich . . . . . | 13. XII. 50  | 1990,8                | 1,1                       | Klarer Wintertag                                         |
| 2. Zentrum Kurbereich . . . . . | 19. IV. 51   | 1584,7                | 5,2                       | Nach Schönwetterperiode                                  |
| 3. Hadringergut                 | 13. IV. 51   | 1914,0                | 6,8                       | Morgentau, durch Sonneneinwirkung verdunstet             |
| 4. Hadringergut                 | 11. X. 50    | 1675,0                | 2,4                       | Kein Morgentau                                           |
| 5. Bad Hall . . . .             | Jahresmittel | —                     | 4,1                       | Mittelwert aus 30 Bestimmungen                           |
| 6. Kurhausreservoir . . . .     | 3. IV. 51    | 427,0                 | 1137                      | 0,35 m Höhe über Wasserspiegel<br>170 cbm Wasser lagernd |

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß das Jahresmittel der Jodmengen in der Luft Bad Halls 4,1  $\gamma$  J/m<sup>3</sup> beträgt, also etwa das Siebenfache des zentraleuropäischen Mittels nach *v. Fellenberg* vor 1933 bzw. das Zehnfache des von *M. Curry*<sup>3</sup> aufgestellten Durchschnittsgehaltes nach 1945. Dieser stark erhöhte Jodgehalt ist in erster Linie auf den Jodreichtum der vorhandenen Wässer und die Anwesenheit von Jodwasserreservoirien zurückzuführen. Der durch diesen hohen Gehalt erwartete Anstieg der Jodspeicherung in Lebensmitteln, insbesondere vegetabilischer Natur, wie z. B. Spinat, Kopfsalat usw., erreichte das Dreifache der Schweizer Normwerte. Der Wert 6 im Kurhausreservoir mit 1137  $\gamma$  J/m<sup>3</sup> stellt die höchste gefundene Luftjodmenge dar. Bei der angewandten Methodik wird sowohl das gasförmige Jod als auch das in Wassertropfen der Atmosphäre gelöste, als Jodid-, Jodat- oder Hypojodit-Ion vorliegende Element erfaßt. Infolge des hohen Dampfdruckes von Jod ist die Annahme berechtigt, daß der Großteil der gefundenen Jodmengen in gasförmiger elementarer Form vorliegt. Aus den Feststellungen der internen Abteilung des Forschungs-Institutes\*, daß kleinste elementare Jodmengen

\* Laut mündlicher Mitteilung H. Ph. Häuslers (I. Universitätsklinik, Wien).

bereits einen wesentlichen Einfluß auf die Blutgefäßwände ausüben, und durch die Annahme *M. Currys*<sup>8</sup>, daß das eingeatmete Jod zu 80% resorbiert wird, erkennt man die physiologische Bedeutung der festgestellten Jodmengen.

Um Anhaltspunkte zu gewinnen, wieviel Jod bei einzelnen Inhalationsarten aufgenommen werden könnte, verwendeten wir eine einfache Modellapparatur, um eine Racheninhalation beim Menschen annähernd zu rekonstruieren. *H. Cauer*<sup>9</sup> beschrieb eine Entnahmeapparatur für chemisch-klimatologische und technische Luftuntersuchungen, die jedoch auf Grund ihrer Kompliziertheit und der damit verbundenen Kosten beschränkt anwendbar sein dürfte.

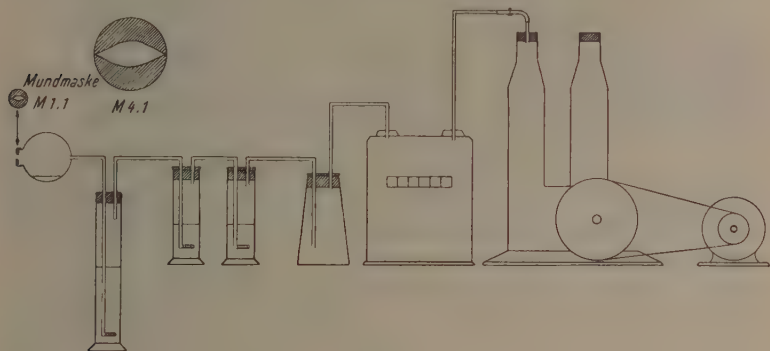


Abb. 1.

Unsere Versuchsanordnung für Inhalationsuntersuchungen (Abb. 1) besteht aus einem mit Mundmaske versehenen Kondensraum (Mundhöhle) und einer angeschlossenen Luftbestimmungsapparatur. Die Inhalationen wurden mit Apparaten der Firmen *Hössle* (Schweiz) und *Inhabad* (München) vorgenommen. Die zu versprühende Jodsole wurde zunächst auf Gesamthalogen und Jod analysiert, dann wurde die Salzsole versprayed und die Jodbestimmung im Kondensraum bzw. in den Vorlagen der Apparatur ausgeführt. Durch diese Untersuchungen war es möglich, ein Bild über die Leistungsfähigkeit der in Verwendung stehenden Apparate zu erlangen. Unter Berücksichtigung des menschlichen Atemvolumens von etwa 6 bis 10 l pro Minute — die Pumpenleistung wurde entsprechend geregelt — wurden quantitative Bestimmungen hinsichtlich der versprühten Menge Jod und des Gesamthalogens, als Natriumchlorid berechnet, durchgeführt. Bei diesen Versuchen konnte eine annähernde Differenzierung zwischen tatsächlich „geatmetem“ Inhalationsgut und Kondensat erfolgen. Diese Untersuchungen, beobachtet an dem Modellapparat, sollen als Grundlage für kommende Zusammenarbeit des Chemikers mit dem Physiologen und

Kliniker dienen. Durch Verwendung von  $^{131}\text{J}$  erwarten wir auch eine Klärung der Frage nach der tatsächlich aufgenommenen Jodmenge durch den menschlichen Organismus bei Inhalationen.

Ergebnisse von in unmittelbarer Nähe des Raumes mit den Inhalationsapparaten durchgeführten Luftjodbestimmungen enthält Tabelle 2.

Tabelle 2. Jodgehalt der Luft in Inhalationsräumen und deren Umgebung.

| Ort                                                | Datum      | $\gamma \text{ J/m}^3$ | Verabreicht wurden          |
|----------------------------------------------------|------------|------------------------|-----------------------------|
| 1. Bank vor Badekabinen und Rauminhalatorium ..... | 30. I. 51  | 24,9                   | 17 Inhalationen und 5 Bäder |
| 2. Gang vor Apparateinhalatorium .....             | 2. II. 51  | 16,4                   | 7 Inhalationen              |
| 3. Apparateinhalatorium ....                       | 6. II. 51  | 28,9                   | 18 Inhalationen             |
| 4. Apparateinhalatorium ....                       | 17. II. 51 | 38,0                   | 24 Inhalationen             |

Die beiden letzten Werte zeigen die fast proportionale Abhängigkeit des Jodgehaltes der Luft von der Anzahl verabreichter Inhalationen.

Für die Förderung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. H. Lieb, Universität Graz.

### Zusammenfassung.

Bei Studien über das Jodmilieu von Bad Hall (Oberösterreich) wurden Luftjodanalysen mit Gehalten von 1,1 bis  $38,0 \gamma \text{ J/m}^3$  durchgeführt, wobei die Luft im Freien, in Baderäumen und in Inhalatorien untersucht wurde. 70 derartige Analysen zeigen, daß durch Veränderung der Ansauggeschwindigkeit und -dauer, durch Vergrößerung und Vermehrung der Absorptionsvorlagen mit einfachen Mitteln brauchbare Ergebnisse erzielt sind. Die angewandte Methode gestattet aber auch noch die Bestimmung weit höherer Jodmengen, so auch die Bestimmung von  $1137 \gamma \text{ J/m}^3$  in der Luft über dem Wasserspiegel eines Jodwasserreservoirs. Das Jod wird in Pottaschelösungen absorbiert und deren Verdunstungsrückstände mit Alkohol extrahiert. Bei der Aufarbeitung dieser Extrakte muß vor der Titration nach Winkler besonders auf die Entfernung störender Ionen und weitestgehende Zerstörung organischer Beimengungen geachtet werden. Eine einfache Modellapparatur zur Luftjodbestimmung an Inhalationseinrichtungen sowie eine diesbezügliche Methodik wurde beschrieben.

### Summary.

In studies of the iodine milieu of Bad Hall (Upper Austria) determinations of the iodine present in the air were made with contents of 1,1— $38,0 \gamma$  iodine per  $\text{m}^3$ . The air in the bathing rooms, in the inhalators and in the open was

examined. Seventy such analyses showed that useful results can be obtained with simple means by modifying the rate and time of the suction, and by enlarging and increasing the number of the receivers. The method employed also permits the determination of much higher amounts of iodine, for example the determination of  $1137 \gamma$  iodine/ $\text{m}^3$  in the air over the surface of an iodine-water reservoir. The iodine was absorbed in potash solutions and their evaporation residues extracted with alcohol. When working up these extracts, care must be taken to remove interfering ions and to destroy as thoroughly as feasible any organic matter before carrying out the *Winkler* titration.

A simple model apparatus for the determination of iodine in air in inhalation establishments and a procedure suitable for such measurements are described.

### Résumé.

Par des analyses sur la teneur en iode de Bad Hall (Haute Autriche), on a effectué des essais d'iode dans l'air sur des teneurs de 1,1 à  $38,0 \gamma/\text{m}^3$ , grâce auxquelles on a pu expérimenter l'air libre des salles de bains et des salles d'inhalation. Soixante-dix de ces analyses montrent qu'en modifiant la vitesse et la durée d'aspiration par agrandissement et multiplication des dispositifs d'absorption, on obtient des résultats utilisables avec des moyens simples. Mais la méthode utilisée permet aussi le dosage de quantités plus élevées allant jusqu'à  $1137 \gamma/\text{m}^3$  d'iode dans l'air sur le ménisque d'un réservoir d'eau iodée. On absorbe l'iode dans une solution de potasse et les résidus d'extraction sont repris par l'alcool. Au cours de la récupération de ces extraits, il faut faire attention d'éliminer avant le titrage d'après *Winkler* les ions gênants et d'effectuer la destruction complète des matières organiques. On décrit un prototype d'appareil simple pour le dosage de l'iode dans l'air auprès des dispositifs d'inhalation de même que le mode opératoire qui s'y rapporte.

### Literatur.

- <sup>1</sup> *H. Lieb* und *H. Spitzzy*, Archiv für physikalische Therapie, derzeit im Druck.
- <sup>2</sup> *Th. v. Fellenberg*, „Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Jods“, Sonderausgabe aus „Ergebnisse der Physiologie“, J. F. Bergmann, München. 1926.
- <sup>3</sup> *H. Cauer*, Z. analyt. Chem. **104**, 161 (1936).
- <sup>4</sup> *R. Fischer* und *T. Langhammer*, Mikrochem. **38**, 21 (1951).
- <sup>5</sup> *J. F. Reith*, Biochem. Z. **216**, 249 (1929).
- <sup>6</sup> *H. Balczó* und *G. Mondl*, Mikrochem. **36/37**, 997 (1951).
- <sup>7</sup> *F. C. Nachod*, „Ion exchange“, Academic Press Inc., New York. 1949.
- <sup>8</sup> *M. Curry*, „Bioklimatik — Die Steuerung des gesunden und kranken Organismus durch die Atmosphäre“, Riedenau/Ammersee 1946.
- <sup>9</sup> *H. Cauer*, Z. analyt. Chem. **103**, 166 (1935).

Aus dem Institut für biochemische Technologie und Lebensmittelchemie  
und dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

## Über ein zur quantitativen Papierchromatographie besonders geeignetes Kapillar-Kolorimeter\*.

Von

G. Gorbach.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Februar 1952.)

Die stürmische Entwicklung, die die Papierchromatographie seit ihrer Einführung in die Analysetechnik durch amerikanische Forscher genommen hat, brachte es mit sich, daß dieses elegante und einfache Trennverfahren für Gemische selbst chemisch naheverwandter Stoffe auch alsbald eine quantitative Auswertung fand. Für diese stehen verschiedene Wege offen. Unter ihnen steht die Kolorimetrie nach Auswaschen der abgetrennten Stoffe oder ihrer Reaktionsprodukte schon wegen der erzielbaren Genauigkeit an erster Stelle. Wir haben vor einiger Zeit<sup>1</sup> ein Kapillarkolorimeter beschrieben, das sich nach einer in der Zwischenzeit angebrachten Verbesserung für die Mikrokolorimetrie bestens bewährt hat. Durch die Möglichkeit, damit schwächste Farbeffekte zu messen, wie sie hochverdünnte Lösungen oder kleinste Substanzmengen in kleinen Volumen geben, ist dieses Kapillarkolorimeter nach unseren in letzter Zeit gewonnenen Erfahrungen ein wertvoller Behelf zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen.

Die meisten Mikrokolorimeter sind mit Küvetten geringer Schichtdicke ausgestattet, um so mit kleinen Flüssigkeitsmengen das Auslangen zu finden. Solche Mikrokolorimeter bieten, wie nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz verständlich ist, kaum Vorteile. Eine Steigerung der Meßgenauigkeit unter Verwendung kleiner Probenmengen ist nur bei Verwendung von Kapillaren möglich. Abnehmende Kapillarweite vermindert die erforderliche Substanzmenge und hebt die Genauigkeit. Praktisch ist die Verwertung dieses

---

\* Zu beziehen bei Paul Haack, Wien, IX., Garelligasse 4.

Prinzips zur quantitativen Analyse kleinster Probemengen bald durch die Umständlichkeit der luftblasenfreien Füllung und optischen Beobachtung begrenzt.

Die Abb. 1 gibt das kapillare Meßrohr schematisch wieder. Das zirka 150 mm lange Meßrohr besitzt eine 100teilige Skala, die am einen Ende beginnend, ähnlich einer Kapillarpipette von 10 zu 10 Teilstrichen beziffert und von 5 zu 5 Teilstrichen durch die Länge der Striche besonders markiert ist. Dadurch läßt sich die jeweils eingestellte Schichtdicke genauestens ablesen. Zur Füllung des Meßrohres dient eine vereinfachte Mikromembranpumpe, wie sie mit bestem Erfolg seit langem für unsere Mikromembranbürette<sup>2</sup> benutzt

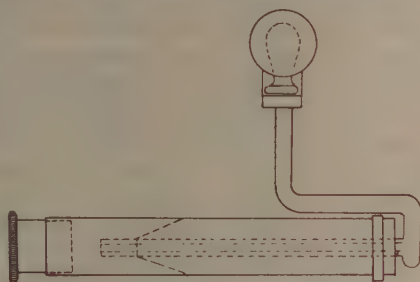


Abb. 1. Halbschematische Darstellung des Kolorimeters mit Lupe und eingeschobenen Kapillarrohren.

wird. Sie besteht aus einem Bügel, mit dessen Mikrometerschraube und Metallplättchen ein Gummisauger gequetscht und dadurch die Luft ausgetrieben wird. Bei Lockerung der mit einem großen Handrad versehenen Mikrometerschraube nimmt der Sauger allmählich die ursprüngliche Gestalt an, so daß die Probe bzw. die Standardlösung luftblasenfrei eingesaugt werden kann. Auf die gleiche Art kann man durch Betätigung der Pumpe verschiedene Schichtdicken einstellen. Die Flüssigkeit wird dabei in das hintere Vorratsgefäß gezogen oder in das Meßrohr herabgelassen. Das Fehlen von optischen Fenstern an den Enden des Meßrohres macht sich wegen der Länge der Schichtdicke kaum störend bemerkbar. Die beiden Kapillarrohre werden, wie dies die Abb. 2 zeigt, in einen mit sechsfach vergrößerter Lupe versehenen Kapillarrohrträger eingeschoben, der seinerseits an einem Stativ drehbar angeordnet ist. Die zur Scharfeinstellung verschiebbare Lupe dient zur Beobachtung der beiden Kapillarrohrenden. Durch Anschleifen der beiden Kapillarrohre an den sich gegenseitig berührenden Enden und durch einen im Rohr angebrachten Führungsschlitten werden die kreisrunden, durch die Lupe stark vergrößerten Lumina so nahe aneinandergebracht, daß ein Farbvergleich ohne weitere optische Ein-

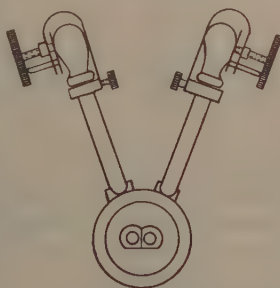


Abb. 2. Halbschematische Vorderansicht des Kapillarkolorimeters mit Mikromembranpumpen und Darstellung der Kapillarrohrenden.

richtung leicht möglich ist. Als Beleuchtung dient Tageslicht. Man stellt das Kolorimeter an das Fenster und neigt das Rohr gegen den Himmel. Selbstverständlich läßt sich die Einrichtung mit einem Spiegel, der das Tageslicht einfängt, oder durch eine elektrische Beleuchtung, die beide Rohre gleichmäßig beleuchtet, ergänzen.

Obwohl die beiden Rohre des Kapillarrohrträgers innen geschwärzt sind, lassen sich Reflexionen an den Glasrohrwänden nicht ganz vermeiden. Man ist daher gezwungen, die Schichtdicke der Probelösung jener der Standardlösung möglichst gleichzuhalten. Durch Tüpfeln auf der Tüpfelplatte läßt sich übrigens auf einfache Weise vortesten, welche Konzentration der Standardlösung jener der Probelösung am nächsten kommt und daher als Standard zu wählen ist. Bei Serienbestimmungen fällt diese Vorarbeit meistens weg, da dann die Konzentrationen der Probelösung in der Regel annähernd bekannt ist.

Um die Kapillaren rasch und luftblasenfrei zu füllen, ist höchstens 1 ml Flüssigkeit erforderlich, die aus dem Spitzröhrchen<sup>1</sup> oder einem anderen Gefäß mit Hilfe der Membranpumpe in das Meßrohr aufgesaugt wird.

Tabelle 1. Manganbestimmung als Kaliumpermanganat.

| mg Mn    |           |
|----------|-----------|
| gegeben: | gefunden: |
| 3,003    | 2,971     |
| 1,996    | 2,212     |
| 1,738    | 1,718     |
| 1,106    | 1,149     |
| 0,632    | 0,562     |
| 0,316    | 0,309     |
| 0,158    | 0,146     |

Das Kolorimeter ist von uns schon vielseitig gebraucht worden, unter anderem auch zur Bestimmung der lebenswichtigen Aminosäuren in biologischem Material<sup>3</sup>. Die Tabelle 1 enthält Vergleichsmessungen mit Kaliumpermanganatlösung und zeigt, daß die Werte zufrieden-

stellend sind. In der Tabelle 2 sind Analysen von Papierchromatogrammen angeführt, die mit verschiedenen Aminosäuregemischen mit genau bekanntem Gehalt ausgeführt wurden. Das Chromatogramm wurde auf Schleicher-Schüll-Papier Nr. 2043b mit einer Laufzeit von 48 Stunden und Verwendung von n-Butylalkohol-Wasser entwickelt. Nach Spraysen mit Ninhydrin wurde mit 1 ml einer Lösung von 75% Aceton und 25% Wasser im Spitzröhrchen ausgewaschen und kolorimetriert. Die Ergebnisse weichen von der ursprünglich aufgebrauchten Menge des Aminosäuregemisches nur um durchschnittlich 5% ab.

Die Arbeit wurde vom Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft sowie von der Kammer für Land- und Forstwirtschaft der Steiermark unterstützt. Diesen Stellen wie auch meinen Mitarbeitern Frau Binder und Herrn Bratoeff sei herzlichst gedankt.

Tabelle 2. Trennung im eindimensionalen Chromatogramm.

|                                                 | mg gegeben | mg gefunden | % Fehler |
|-------------------------------------------------|------------|-------------|----------|
| <i>Valin—Alanin:</i>                            |            |             |          |
| Valin .....                                     | 0,200      | 0,196       | 2        |
| Alanin .....                                    | 0,200      | 0,196       | 2        |
| <i>Valin—Alanin—Leucin:</i>                     |            |             |          |
| Valin .....                                     | 0,200      | 0,192       | 4        |
| Alanin .....                                    | 0,200      | 0,190       | 5        |
| Leucin .....                                    | 0,200      | 0,192       | 4        |
| <i>Phenylalanin—Tyrosin—Tryptophan:</i>         |            |             |          |
| Phenylalanin....                                | 0,200      | 0,192       | 4        |
| Tyrosin .....                                   | 0,200      | 0,191       | 4,5      |
| Tryptophan....                                  | 0,200      | 0,190       | 5        |
| <i>Leucin—Valin—Alanin—Glycin:</i>              |            |             |          |
| Leucin .....                                    | 0,200      | 0,190       | 5        |
| Valin .....                                     | 0,200      | 0,191       | 4,5      |
| Alanin .....                                    | 0,200      | 0,190       | 5        |
| Glycin .....                                    | 0,200      | 0,192       | 4        |
| <i>Asparaginsäure—Valin—Glycin:</i>             |            |             |          |
| Asparaginsäure..                                | 0,200      | 0,192       | 4        |
| Valin .....                                     | 0,200      | 0,191       | 4,5      |
| Glycin .....                                    | 0,200      | 0,190       | 5        |
| <i>Leucin—Arginin—Glutaminsäure:</i>            |            |             |          |
| Leucin .....                                    | 0,200      | 0,190       | 5        |
| Arginin.....                                    | 0,200      | 0,191       | 4,5      |
|                                                 | 0,200      | 0,190       | 5        |
| <i>Asparaginsäure—Valin—Tyrosin—Tryptophan:</i> |            |             |          |
| Leucin .....                                    | 0,200      | 0,190       | 5        |
| Phenylalanin....                                | 0,200      | 0,188       | 6        |
| Valin .....                                     | 0,200      | 0,190       | 5        |
| Tyrosin .....                                   | 0,200      | 0,190       | 5        |
| Tryptophan....                                  | 0,200      | 0,189       | 5,5      |

**Zusammenfassung.**

Es wird ein Kapillarkolorimeter beschrieben, das sich wegen seiner großen Schichtdicken zur quantitativen Bestimmung kleinster Substanzmengen eignet. An Hand von Beleganalysen wird seine Brauchbarkeit besonders für die quantitative Papierchromatographie nachgewiesen.

**Summary.**

A capillary colorimeter is described, which because of its great layer thicknesses is suitable for the quantitative determination of very small

amounts. Its efficiency was tested, particularly for quantitative paper chromatography, by check analyses.

### Résumé.

On décrit un colorimètre capillaire qui convient pour le dosage de très petites quantités de substance à cause de l'épaisseur relativement grande de la couche. On démontre son utilité à l'aide d'analyses-témoins, particulièrement chez la chromatographie sur papier quantitative.

### Literatur.

<sup>1</sup> G. Gorbach, Mikrochemisches Praktikum, Selbstverlag Graz 1949.

<sup>2</sup> G. Gorbach, Chem. Fabrik **14**, 390 (1941).

<sup>3</sup> G. Gorbach, Mikrochem. **37**, 902 (1951).

Faculté des Sciences de Paris. Laboratoire de Chimie C.

## Les réactifs spécifiques du Germanium.

Par

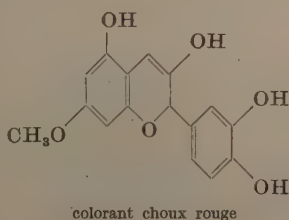
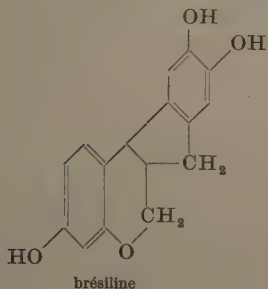
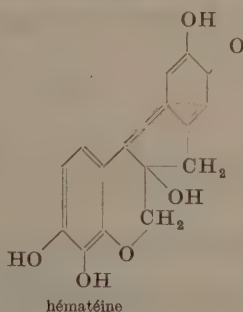
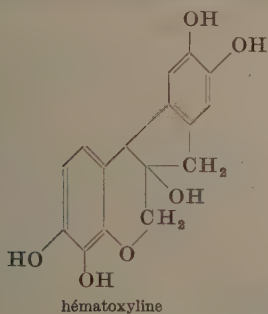
P. Bévillard.

(Reçu le 20 février 1952.)

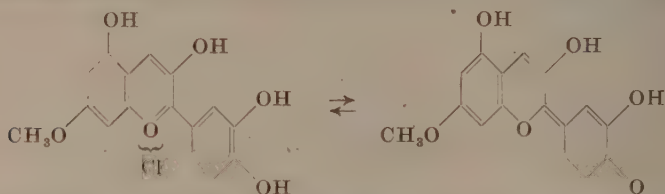
### Principe de la réaction.

Il y a un an environ, *A. Tchakirian* signalait l'influence des solutions d'oxyde de germanium sur la coloration de l'anthocyane de la pêche rouge dont la nuance vire au violet. Cette indication suggérait l'emploi de matières colorantes d'origine végétale afin de caractériser le germanium.

L'hématoxyline, l'hématéine, la brésiline, le colorant du chou rouge ont donné une réaction positive en milieu d'acidité variable.

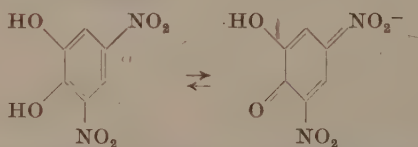


Après avoir supposé l'accumulation des fonctions phénols responsable de la réaction, nous avons retenu un autre caractère de la molécule; il existait dans tous les cas une fonction orthodiphénol susceptible d'engendrer soit par oxydation, soit par transposition une fonction quinonique.



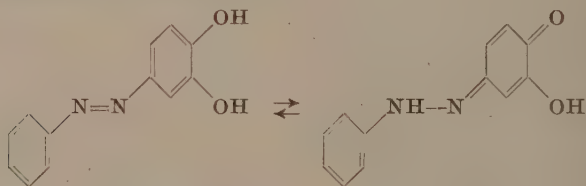
Ainsi nous avons réalisé la synthèse de colorants variés, présentant la même particularité. Parmi les plus typiques nous citerons:

1° *Le dinitro-3-5-pyrocatéchol*



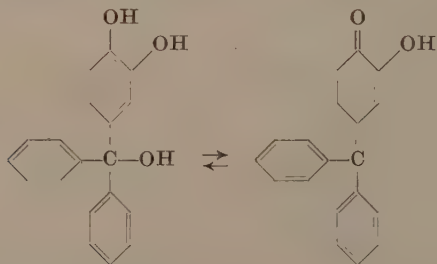
virant de l'incolore au jaune en milieu acide, en présence de germanium.

2° *Le dihydroxy-3-4-azobenzène*

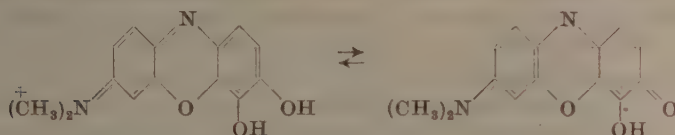


précipitant le germanium en rouge.

3° *Le dihydroxy-3-4-triphénylcarbinol*



donnant une réaction analogue.

4° *Le violet Moderne N*

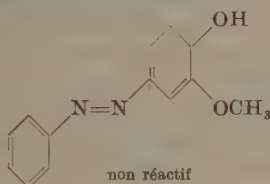
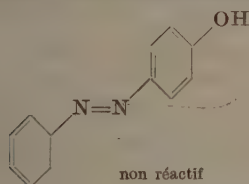
donnant un précipité violet.

5° *La phénylhydrazone de l'aldéhyde protocatéchique*

qui fournit un précipité jaune.

Une trentaine de composés organiques présentant les mêmes fonctions ont réagi positivement en milieu acide, en présence des solutions d'oxyde de germanium.

Par contre une seule fonction phénolique transposable n'entraînait pas de phénomène de précipitation; dans le cas d'un orthodiphénol le blocage de l'une d'elles annulait également la réaction

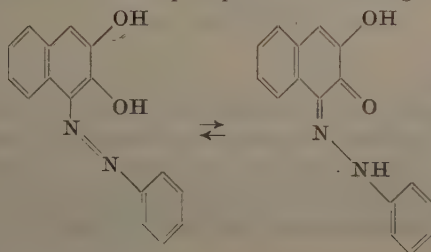


Ceci nous a conduit à énoncer la loi:

Toute molécule organique susceptible de présenter une fonction orthodiphénol transposable par prototropie en o-quinone-phénol est un réactif du germanium en milieu acide.

Cette loi appelle quelques observations: 1° Un orthodiphénol n'est pas remplaçable par un glycol ou par un diénol.

2° La prototropie peut-être assurée indistinctement par une substitution en para ou ortho d'un groupement phénol: exemple: le dihydr-oxy-2-3-naphtalène-azobenzène précipite en violet le germanium.



3° Il est vraisemblable que 2 OH en position péri ne puissent remplacer 2 OH en position ortho. Le dihydroxy-1-8-naphtalène-azobenzène ne donne pas de changement de coloration ou de précipité appréciable en présence de germanium.

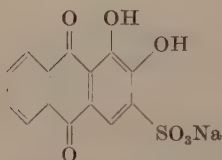
Le principe des réactions précédentes est susceptible d'extension. Ces réactions semblent en effet reproductibles à l'aide d'un mélange de quinone (ou de ses dérivés) avec un orthodiphénol. Ceci permet de préciser la constitution des complexes obtenus, le germanium étant probablement lié à la fois à la forme diphénol et à la forme quinonique des réactifs étudiés.

Ceci appelle les remarques suivantes:

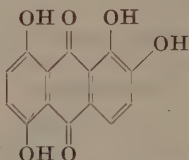
1° Le diphénol ortho n'est pas remplaçable par un méta ou para-diphénol. Il n'est pas, *a fortiori*, remplaçable par un monophénol, non plus par un orthoaminophénol ou par une orthodiamine. La réaction se produit naturellement, avec un polyphénol présentant au moins une fonction diphénol.

2° La fonction quinonique est remplaçable par une fonction quinone-imine mais la réaction ne se produit plus en milieu fortement acide (exemple: fuchsine et pyrocatéchol).

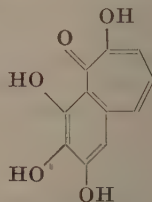
Enfin il restait à envisager le comportement de molécules groupant simultanément une fonction quinone et une fonction orthodiphénol. L'alizarine-sulfonate de sodium, en solution concentrée, précipite le germanium en jaune clair; la quinalizarine en rouge, la purpurogalline en rose-rouge. La réaction peut donc être étendue à ce type de composés.



alizarine-sulfonate de sodium



quinalizarine



purpurogalline

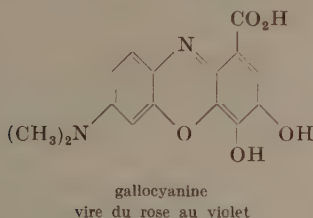
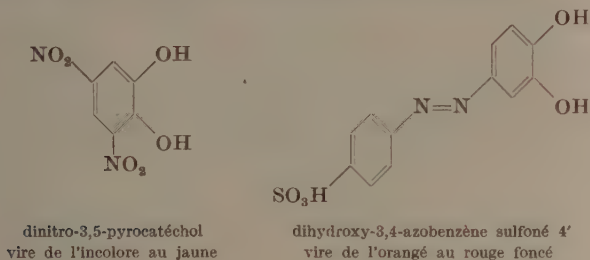
### Spécificité de la réaction.

L'apparition d'un précipité est souvent tout à fait caractéristique du germanium à condition de ne pas le confondre avec un métal pulvérulent (sels d'or, d'argent, oxydant les matières organiques), un oxyde ou un sel peu soluble dans les conditions opératoires ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ , etc...).

D'autres éléments provoquent l'apparition de colorations intenses mais sans précipitation: l'étain tétravalent, l'antimoine et le vanadium accessoirement; le zirconium, le titane et le molybdène assez régulièrement;

la sensibilité est toutefois moins bonne qu'avec le germanium et si l'étain peut être éliminé par traitement basique, le vanadium, titane, molybdène peuvent l'être aisément à l'état de persels.

Si la molécule organique porte des groupements acides, le germanium donne une très forte coloration mais plus de précipité.



D'autres éléments peuvent gêner dans ce cas.

### Sensibilité de la réaction.

A titre indicatif, les résultats suivants expriment les concentrations limites en germanium: exprimées en gramme par ml de solution.

|                                       |                                     |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Exemples: hématoxyline .....          | $1,5 \times 10^{-6}$ g/ml; pD = 5,8 |
| dihydroxy-3-4-azobenzène .....        | $4,0 \times 10^{-5}$ g/ml; pD = 4,4 |
| dihydroxy-3-4-triphénylcarbinol ..... | $10^{-6}$ g/ml; pD = 6              |
| gallocyanine .....                    | $2,0 \times 10^{-5}$ g/ml; pD = 4,7 |

Elle peut être améliorée par emploi de réactifs à poids moléculaires élevés.

La copulation du tétrazoïque de la benzidine avec le pyrocatechol fournit une matière colorante brune qui vire en milieu acide du rouge au violet bleu avec précipitation. La concentration limite en germanium atteint  $10^{-7}$  g/ml.

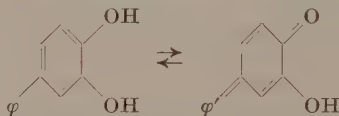
En élevant le poids moléculaire des réactifs, on les rend insolubles. L'introduction d'un groupe acide dans la molécule écarte cette difficulté

sans supprimer la précipitation. On peut élargir les recherches dans le champ des colorants du triphénylméthane et, semble-t-il, plus particulièrement dans celui des matières colorantes azoïques.

### Applications.

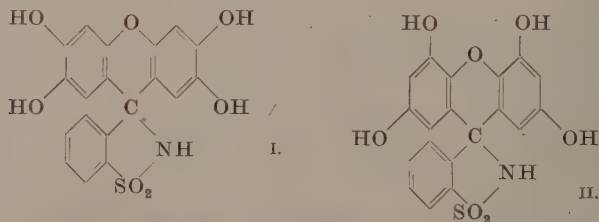
Les applications théoriques concernent la structure des molécules organiques: l'existence d'un orthodiphénol sera confirmée par l'apparition d'une coloration caractéristique en présence de germanium et d'une molécule quinonique. Nous avons proposé à cet effet, un mélange d'hydroxy-4-azobenzène sulfoné 4' et d'une solution d'oxyde de germanium en milieu acide.

On pourra de même mettre en évidence des composés susceptibles de prototropie (étude des anthocyanes).



Il faudra dans ce cas, connaître quelques données sur la molécule (qui peut porter une fonction o-diphénol en autre position).

Cette réaction permet aussi de confirmer des structures: trancher par exemple entre les deux saccharéines isomères obtenues par condensation de l'anhydride phthalique avec l'hydroxyhydroquinone au sujet desquelles il avait été fait une interprétation erronée. En effet, le composé réagissant avec le germanium (présence d'une fonction o-diphénol) on doit lui attribuer la première formule.



Les applications pratiques se résument en la recherche, la séparation du germanium et son dosage colorimétrique ou gravimétrique par calcination d'un précipité obtenu avec le dihydroxy-3,4-azobenzène.

### Résumé.

Une molécule organique présentant une forme orthodiphénol et une forme quinone soit simultanément, soit grâce à un phénomène de prototropie, ou un mélange d'une quinone avec un orthodiphénol, précipite le

germanium en milieu acide. Parmi ces composés on peut citer: le dihydroxy-3,4-azobenzène permettant le dosage, le dihydroxy-3,4-triphénylcarbinol, la purpurogalline etc. On doit leur rattacher les fluorones substituées étudiées par *Gillis*, *Hoste*, *Duckert* et *Claeys*. Le phénomène semble présenter en plus d'un intérêt analytique, celui de permettre la confirmation de structures organiques par mise en évidence des fonctions diphénoles.

### Zusammenfassung.

Organische Substanzen, die entweder gleichzeitig oder infolge Prototropie zwei phenolische Hydroxylgruppen in Orthostellung und chinoider Struktur aufweisen, oder Gemische eines Chinons mit einem *o*-Diphenol fällen Germanium in saurem Milieu. Zu diesen Verbindungen zählen z. B. 3,4-Dioxyazobenzol, das zur quantitativen Bestimmung dient, 3,4-Dioxytriphenylcarbinol, Purpurogallin usw. Dazu sind auch die von *Gillis*, *Hoste*, *Duckert* und *Claeys* untersuchten substituierten Fluorone zu rechnen. Das Verhalten dieser Stoffe ist vor allem von analytischer Bedeutung, kann aber auch zur Strukturuntersuchung von Diphenolen dienen.

### Summary.

An organic molecule presenting an orthophenolic form and a quinoid form either simultaneously or thanks to a prototropic phenomenon, or a mixture of a quinone with an orthodiphenol, precipitates germanium in an acid medium. Examples of such compounds are: dihydroxy 3,4-azobenzene; dihydroxy 3,4-triphenylcarbinol; purpurogalline, etc. The substituted fluorones studied by *Gillis*, *Hoste*, *Duckert* and *Claeys* should also be considered in this connection. The finding seems to have some additional analytical interest, namely in confirming organic structures by indicating diphenolic functions.

Aus dem Laboratorium der Kern & Co. A. G., Aarau (Schweiz).

## **Zur Frage des Auflösungsvermögens bei der interferometrischen Mikro-Elektrophorese.**

Von

**W. Lotmar.**

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. März 1952.)

In einer kürzlich hier erschienenen Arbeit diskutiert *H. J. Antweiler*<sup>1</sup> auch die von *Lotmar*<sup>2</sup> angegebene Modifikation des interferometrischen Mikro-Elektrophoreseverfahrens nach *Labhart* und *Staub*<sup>3</sup>. Er kommt dabei zum Schluß, daß diese mit Spiegelung des Strahlenganges arbeitende Modifikation zwar die doppelte Empfindlichkeit, aber weniger als die halbe Trennschärfe gibt, was elektrophoretische Analysen erschwere.

Da hierdurch die Meinung entstehen könnte, daß die Anordnung von *Lotmar* derjenigen von *Labhart* und *Staub* für die praktische Elektrophorese unterlegen sei, soll gezeigt werden, daß die in Frage stehende Fehlermöglichkeit nur in ganz extremen Fällen eine Rolle spielen kann und beispielsweise bei der normalen Serumanalyse unmerklich bleibt.

1. Bei Verwendung einer Spiegelanordnung kann ein scharfer Gradient im Bild doppelt erscheinen, da die Lichtstrahlen beim erstmaligen Durchgang durch den Kanal abgelenkt werden und denselben nach der Spiegelung an einer anderen Stelle durchlaufen. Eine derartige Verdoppelung wurde von *Svensson*<sup>4</sup> bei einem extrem scharfen Gradienten in der Tat beobachtet, machte sich jedoch unter Standardbedingungen nie störend bemerkbar.

Es seien die Verhältnisse für die hier vorliegende Anordnung näher untersucht, bei deren Entwurf im übrigen auf Kleinhaltung des fraglichen Fehlers bereits Bedacht genommen worden war.

Wir denken uns die Spiegelanordnung (Abb. 1 a) ersetzt durch eine ihr gleichwertige, bei welcher das senkrecht einfallende Licht hintereinander zwei Kanäle mit identischer Konzentrationsverteilung durchläuft (Abb. 1 b). Der Abstand der Kanäle entspricht der doppelten Dicke der Zellenrückwand<sup>5</sup>. Die Tiefe der Kanäle beträgt 0,5 cm, ihr Abstand

0,46 cm (Dicke der Rückwand 0,23 cm). Den letzteren Wert rechnen wir auf ein Medium vom selben Brechungsindex wie die Kanalfüllung um ( $n = 1,33$ ) und erhalten als optische Dicke 0,4 cm. Der Lichtstrahl erfährt beim Durchgang durch den ersten Kanal eine Ablenkung von der Größe

$$\delta = a n'$$

worin  $\delta$  der Ablenkungswinkel,  $a$  die Kanaltiefe und  $n'$  der Gradient des Brechungsindex an der Stelle des Strahldurchtrittes ist. Er ist daher am Ort des zweiten Kanals um die Strecke  $d = \delta l$  versetzt,

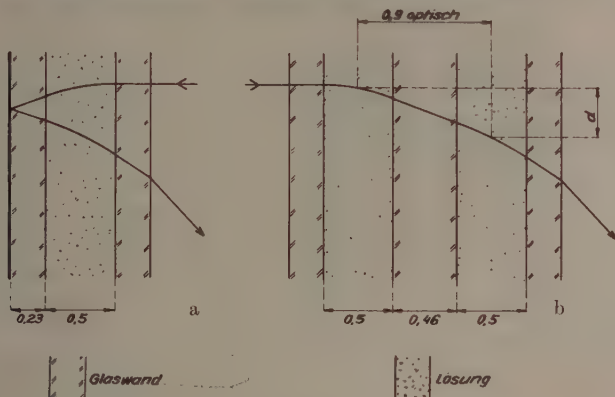


Abb. 1. Strahlengang in der Zelle.

a) Zelle mit Spiegelung des Strahlenganges; b) optisch gleichwertige Anordnung mit zwei Kanälen.

worin  $l$  den Abstand der Kanäle bedeutet. Für diesen sei in erster Näherung der Abstand der Kanalmittelebenen angenommen, also ein Wert von 0,9 cm. Es ist demnach  $d = 0,45 n'$  cm.

Die Grenzfläche einer 1%igen Eiweißlösung mit einer angenommenen Diffusionskonstante von  $5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  bildet nach halbstündiger Diffusion gegen das Lösungsmittel einen Gradienten von  $0,018 \text{ cm}^{-1}$  im Maximum. Die Strahlversetzung beträgt demnach für diesen Fall  $d = 0,008 \text{ cm}$ . Für die Halbwertsbreite\* der entsprechenden Konzentrationskurve berechnet man andererseits 0,057 cm. Eine Verdoppelung kann unter diesen Umständen nicht festgestellt werden. Denn sie tritt erst in Erscheinung, wenn die Versetzung  $d$ , wie man leicht nachrechnen kann, rund doppelt so groß wie die Halbwertsbreite ist. Hierfür aber müßte die Diffusionskonstante einen Wert von  $3,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  aufweisen, was etwa demjenigen von Tabakmosaik-Virus entspricht. Es sei im übrigen bemerkt, daß der optische Abstand des Spiegels vom Kanal bei der vorliegenden Anordnung 22mal kleiner ist als bei derjenigen von Svensson.

\* Definition bei Labhart und Staub, l. c.

2. Falls die Strahlversetzung nicht so groß ist, daß eine scheinbare Verdoppelung des Gradienten sichtbar wird, so können doch Verzerrungen

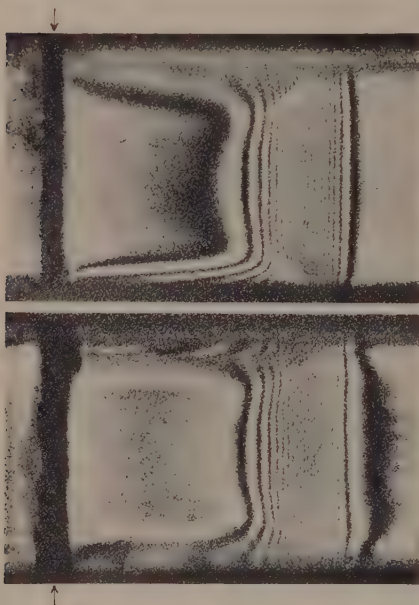


Abb. 2. Diffusionsgradienten einer 0,7% Lösung von Ochsen-Serumalbumin. Bilder um  $180^\circ$  gegeneinander aus der natürlichen Lage verdreht. Oben: Links Lösung, rechts Wasser; unten: umgekehrt. Die Zellentrennfuge ist mit Pfeilen bezeichnet. Vergr.  $20\times$ .

der Kurvenform und -symmetrie auftreten. Diese Fehlermöglichkeiten sind bereits von *Svensson* untersucht worden, indem er den Einfluß einer endlichen Kanaltiefe betrachtete. Seine Resultate lassen sich direkt auf den vorliegenden Fall übertragen, wenn auch die homogene Glaswand als vom Gradienten erfüllt angenommen, d. h.  $a = 1,4$  cm gesetzt wird, wobei die berechneten Fehler dann eine obere Grenze für die wirklich auftretenden bilden.

Für den oben betrachteten Fall einer 1%igen Proteinlösung mit  $D = 5 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> · sec<sup>-1</sup> ergibt sich aus den Formeln (97) und (103) von *Svensson*, daß die Verschiebung des Maximums der Gradientenkurve nach halbstündiger Diffusion 0,001 cm beträgt, d. h. 1% ihrer

Halbwertsbreite, und daß die Formabweichungen bereits nach 20 Minuten kleiner als 1% sind\*.

Entsprechende Werte gelten natürlich auch für die mit der interferometrischen Methode erhaltene Konzentrationskurve, welche das Integral der Gradientenkurve darstellt.

Ein weiterer bei der Schlierenmethode möglicher Fehler, nämlich die Fälschung des Flächeninhalts der Gradientenkurve und damit der berechneten Konzentration, kann bei der interferometrischen Methode

\* Infolge der Tatsache, daß die Einstellebene bei der vorliegenden Anordnung in der Mittelebene der Kanäle liegt, also die von *Svensson* verwendete Größe  $r$  den Wert 0,5 hat statt  $1/\sqrt{3} = 0,58$ , wie in Formel (103) vorausgesetzt, tritt noch eine zusätzliche Asymmetrie der Gradientenkurve auf. Die Durchrechnung für diesen Fall ergibt unter den obigen Bedingungen eine Verschiebung des Maximums von 0,001 cm, also wiederum 1% der Halbwertsbreite. (Die Halbwertsbreite der Gradientenkurve ist das 1,74fache derjenigen der zugehörigen Konzentrationskurve.)

nicht auftreten, da der gemessene totale Gangunterschied über den Gradienten, welcher der Konzentration proportional ist, nicht von den Abbildungseigenschaften des Systems abhängt.

3. Zur Erhärtung der gegebenen Abschätzungen können die Gradientenbilder der Abb. 2 und die zugehörigen Konzentrationskurven dienen (Abb. 3). Es handelt sich dabei um die Diffusion einer 0,7%igen Serumalbuminlösung, deren Grenzflächen in der Diffusionszelle der von der Firma Kern gebauten Mikro-Elektrophoreseapparatur (Modell LK 30)<sup>6</sup> hergestellt wurden. Die Aufnahme der beiden Grenzflächen erfolgte zwei Minuten nach dem Überschieben der Zellenhälften. Um den Verlauf

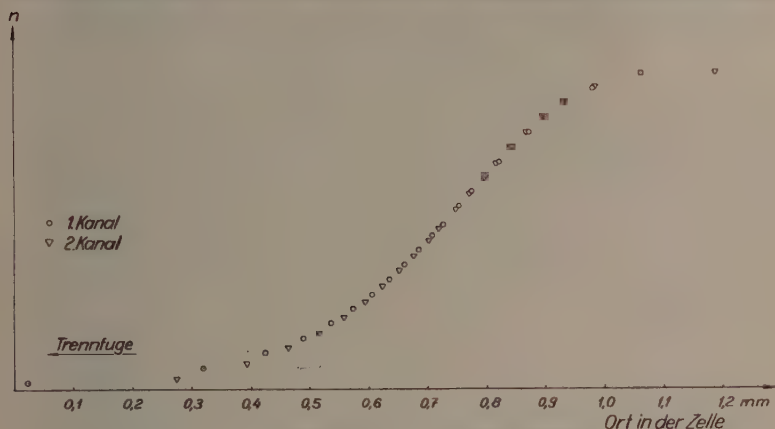


Abb. 3. Überlagerung der Konzentrationskurven.

der Grenzflächen voll sichtbar zu machen, wurden dieselben während der ersten Minute auf mechanischem Wege um 1,7 mm von ihrem Entstehungs-ort verschoben, und zwar im einen Zellschenkel nach aufwärts, im andern nach abwärts. Das Haften an den Wänden hat dabei ein Zurückhängen der gegen die Zellenfuge zu gerichteten Teile zur Folge, wodurch die Gradienten unsymmetrisch werden.

Trotzdem müßte eine durch Verwendung der Spiegelanordnung oder durch endliche Kanaltiefe bewirkte zusätzliche Asymmetrie festgestellt werden können, da die Richtung des Gradienten in beiden Kanälen dieselbe, die Richtung nach der Trennfuge jedoch entgegengesetzt ist. Die beiden aus den Streifenbildern konstruierten Konzentrationskurven, derart überlagert, daß die Richtung nach der Trennfuge die gleiche wird, könnten also nicht zur Deckung gebracht werden. Abb. 3, in welcher diese Überlagerung durchgeführt ist\*, zeigt jedoch, daß nur sehr gering-

\* Hierbei wurde noch dem Umstand Rechnung getragen, daß infolge schwacher Keilfehler der beiden Zellenhälften die Gesamtkonzentration in den beiden Schenkeln scheinbar etwas differierte.

fürige Abweichungen auftreten, und zwar praktisch nur auf der gegen die Trennfuge gerichteten Seite. Eine völlige Übereinstimmung ist aber hier wohl ohnedies nicht zu erwarten, da die eine Grenzfläche in das Lösungsmittel, die andere in die Lösung hinein verschoben wurde.

Die in Abb. 2 wiedergegebenen Gradienten besitzen im übrigen eine Maximalstärke von  $0,026 \text{ cm}^{-1}$  (entsprechend 450 Streifen/cm), also das 1,5fache des Betrages, welcher der weiter oben durchgeführten Abschätzung zugrunde gelegt wurde.

*Es ist daher der Schluß berechtigt, daß bei der praktischen Mikro-Elektrophorese nach Labhart und Staub weder theoretisch noch experimentell eine Einbuße an Auflösungsvermögen festgestellt werden kann, die durch Verwendung der Spiegelanordnung nach Lotmar sowie der dadurch bedingten größeren effektiven Kanaltiefe von 1 cm verursacht wäre.* Die Verdoppelung der Empfindlichkeit hat zur Folge, daß bei der als günstig anzusehenden Eiweißkonzentration von 1,5% statt 23 Interferenzstreifen deren 46 entstehen, kommt daher praktisch voll zur Geltung. Dieselben Feststellungen können im übrigen auch in bezug auf die an anderer Stelle mitgeteilten Diffusionsmessungen<sup>6</sup> gemacht werden, da die aus den Konzentrationskurven berechneten Diffusionskonstanten keinerlei systematische Abhängigkeit von der Versuchsdauer zeigen.

Herrn Dr. R. Stettler möchte ich für Beihilfe bei den Rechnungen bestens danken.

### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die bei der interferometrischen Mikro-Elektrophorese auftretenden optischen Fehler, welche durch Verwendung der Spiegelanordnung nach Lotmar bedingt sind, unter Normalbedingungen praktisch unmerklich bleiben.

### Summary.

It is shown that the optical errors in interferometric micro-electrophoresis caused by using the mirror arrangement of Lotmar, are negligible under standard conditions.

### Résumé.

On montre que les erreurs optiques en micro-électrophorèse interférométrique causées par l'utilisation de l'arrangement à miroirs indiqué par Lotmar, sont négligeables dans des conditions normales.

### Literatur.

- <sup>1</sup> H. J. Antweiler, Mikrochem. **36/37**, 561 (1951).
- <sup>2</sup> W. Lotmar, Helv. Chim. Acta **32**, 1847 (1949).
- <sup>3</sup> H. Labhart und H. Staub, Helv. Chim. Acta **30**, 1954 (1947).
- <sup>4</sup> H. Svensson, Ark. Kemi, Min. Geol. **22** (A), Nr. 10 (1946).
- <sup>5</sup> Nähere Beschreibung der Zellenkonstruktion bei W. Lotmar, Rev. Sci. Instr. **22**, 886 (1951).
- <sup>6</sup> H. Labhart, W. Lotmar und P. Schmid, Helv. Chim. Acta **34**, 2449 (1951).

## Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

### Society of Public Analysts and other Analytical Chemists.

#### Biological Methods Group.

The Seventh Annual General Meeting of the Biological Methods Group was held in the Anatomy Lecture Theatre, University College, Gower Street, London, W.C. 1, on Thursday, December 13th, 1951, at 6.15 p.m.

This was followed by an Ordinary Meeting of the Group at 6.30 p.m. The following papers were presented and discussed:

"*A Critique of in vitro Estimation of Therapeutic Index (Toxicity Index)*", by S. Morris and A. Jones.

"*Units of Biological Activity*", by N. T. Gridgeman.

#### Physical Methods Group.

The Thirty-fifth Ordinary Meeting of the Physical Methods Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1., on Tuesday, February 19th, 1952.

Dr. Haslam was in the Chair, and the following papers were presented and discussed:—

"*Electrographic Analysis -A brief survey of its development with special reference to recent British apparatus*".

By P. R. Monk, B. Sc., A.R.C.S., A.R.I.C.

The electrographic method was developed independently by Glazunov and Fritz in 1929, who improved the old "sulphur print" of Baumann by replacing simple chemical attack by an electrolytic method. Few papers were published until the late war, when H. W. Hermance of the Bell Telephone Laboratories published his paper covering a number of metals (1940). From 1942 on, publications were fairly frequent and in 1949 the subject achieved prominence in an A.S.T.M. Symposium on methods for the rapid identification of metals.

By making the metal to be tested the anode in an electrolytic cell a small quantity was transferred to the absorbent paper or other similar material used as carrier for the electrolyte. A piece of aluminium was now generally used as a cathode. The paper was then treated with a suitable developing agent to form a colour characteristic of the metal. This part of the work owed a great debt to Feigl, whose work on spot tests is renowned.

The method could be used for several purposes:—

(1) As a spot test for metals, alloys, or platings, to identify the constituents.

(2) Electrographic printing, showing structure and inclusions.

(3) Detecting pinholes in plated or painted coatings.

*"The identification of certain alloys and stainless steels by electrographic methods"*.

By *G. C. Clark*, A.R.I.C., and *E. E. Hale*, A.R.I.C.

Electrographic methods afforded a means of sampling metals and alloys which could then be classified by means of spot tests employing specific reagents.

Among the materials covered by this paper were copper, nickel and their alloys, and the alloy steels in general use in industry.

The methods had been found to be particularly valuable in the identification of the constructional materials of chemical plant both new and second-hand. Mutilation of the plant by drilling, cutting or filing to obtain a sample was avoided.

Suggestions were made indicating fields into which the work could be extended.

### North of England Section.

#### *Ordinary Meeting, November 10th, 1951.*

An Ordinary Meeting of the North of England Section of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held at 2 p.m. on Saturday, November 10th, 1951, at the City Laboratories, Mount Pleasant, Liverpool, 3. The Chairman, Mr. *A. A. D. Cromrie*, presided over an attendance of 62. Mr. *J. F. Clark* showed the films taken at recent Summer Meetings.

The following paper was presented and discussed:

*"Some Analytical Micro-Techniques"*, by *N. Heron*, F.R.I.C.

#### *Annual General Meeting, January 26th, 1952.*

The Twenty-seventh Annual General Meeting of the North of England Section of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists was held at 2 p.m. on Saturday, January 26th, 1952 at the Engineers' Club, Albert Square, Manchester. The Chairman, Mr. *A. A. D. Comrie*, presided over an attendance of 37.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Section at which the following paper was presented and discussed:

*"The Use of Laboratory Animals as Analytical Reagents"*, by *A. L. Bacharach*, M.A., F.R.I.C.

## Buchbesprechungen.

G. Charlot und D. Bézier: **Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale.** 2., gänzlich umgeänderte Auflage. Mit 117 Abb., VIII, 686 S. Paris: Masson et Cie, Editeurs. 1949. ffr. 2000,—.

Dieses Werk ist kein Anfängerbuch, sondern eine äußerst erfreuliche Erscheinung der analytisch-chemischen Literatur für den fortgeschrittenen Chemiker.

In 26 Kapiteln werden sowohl die klassischen als auch moderne Instrumentalmethoden behandelt. Die physikalisch-chemischen Grundlagen der neueren Verfahren sind mit bewundernswerter Präzision und Kürze erläutert, ohne daß dabei die Verständlichkeit leidet. Auch Spurenbestimmung und Mikroanalyse werden kurz gestreift.

Der zweite Teil des Werkes behandelt die Bestimmungsmethoden von 65 Elementen sowie der Gruppe der seltenen Erden. Vielfach ist die Anordnung nur die einer Übersicht unter Hinweis auf die Original-Literaturstellen. Das Buch stellt sich also im wesentlichen als eine sehr gelungene Orientierung über die Bestimmungsmöglichkeiten fast sämtlicher Elemente mit Hilfe der wichtigsten Arten der Arbeitstechnik dar.

Ausgezeichnet sind auch die leicht verständlichen Skizzen. Das Werk wird durch eine nicht zu sparsame Bibliographie der einschlägigen Buch- und Zeitschriftenliteratur sowie durch einen Anhang über die Benützung statistischer Methoden in der Analyse ergänzt.

Zusammenfassend ist zu sagen: Hier liegt ein Werk vor, das modernen Geist atmet. F. Hecht-Wien.

Clément Duval: **Manipulations de Chimie**, 2ème Edition. Mit 65 Abb. 382 S. Paris: Masson et Cie. Editeurs, 1951. 2500 frcs.

Das Buch ist für den Gebrauch in chemischen Laboratorien für die Ausbildung von Chemikern, von Pharmazeuten, zur Erlangung des Grades eines Ingenieur-Chemikers und auch zur Vorbereitung auf das Staatsexamen für das höhere Schulwesen bestimmt. Sein Inhalt umfaßt: 1. Methoden der Anorganischen Chemie (140 S.), 2. Methoden der Organischen Chemie (188 S.). Etwa 700 Methoden werden an der Herstellung von bestimmten Stoffen gelehrt. Auf die Herstellung der Stoffe wird jedoch weniger Gewicht gelegt, mehr auf die Methodik der Anwendung einer bestimmten chemischen Reaktion bei ihrer Herstellung. Das Buch soll dazu dienen, das in der Vorlesung Gehörte selbst in besonderen Experimenten durchzuführen, wobei die Beispiele so gewählt sind, daß sie mit einem Mindestmaß von Kosten ausgeführt werden können.

Unter den Verfahren der Herstellung von anorganischen Stoffen findet man die Herstellung von Gasen, die Einwirkung von Gasen auf feste und flüssige Stoffe; sogar die Herstellung von schwierig zu behandelnden Gasen wie Fluor und Tricarbonstoffdioxid wird beschrieben. Die verschiedenen Methoden

der Reduktion und Oxydation werden auseinandergesetzt: Herstellung von Stoffen mit Verwendung elektrischer Energie, Glimmentladung, Elektrolyse, Schmelzflußelektrolyse. Die Anwendung hoher Temperaturen wird beschrieben: Aluminothermie, Lichtbogenofen usw. Der Autor betont, daß die Methoden zur Herstellung anorganischer Stoffe vielseitiger sein müssen, als die organischer Stoffe. Kupferkarbid kann bei niedriger Temperatur mit Acetylen, Calciumkarbid nur im elektrischen Flammenbogenofen hergestellt werden. Hingegen erfolgt z. B. die Einführung von Brom in eine organische Verbindung stets in gleicher Weise. Auch physikalisch-chemische Messungen wie die der Reaktionsgeschwindigkeit, der elektrischen Leitfähigkeit, die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität werden beschrieben, wobei möglichst einfache Apparate verwendet werden. Nicht minder zahlreich sind die Verfahren im zweiten Teil des Buches, die bei der präparativen Herstellung organischer Stoffe in Anwendung kommen. Soviel ich sehe, sind hier bewährte alte und ganz neue Methoden beschrieben, die in besondere Kapitel zusammengefaßt sind.

Die in dem Buch enthaltenen Zeichnungen sind stellenweise schlecht und veraltet. Besonders auffallend ist die häufige Verwendung der Retorte in zahlreichen angeführten Experimenten. Besonders zu begrüßen ist, daß sich der Autor bemüht, das Experimentieren in seiner großen Bedeutung für das Studium der Chemie in jeder Richtung zu betonen und zu fördern. Es ist kein Schaden, wenn stellenweise auch wenig beachtete und veraltete Methoden herangezogen werden. Den Inhalt des Buches überblickend hat man allerdings den Eindruck, daß zuweilen ein Zuviel geboten wird, doch ist dies vielleicht in Anbetracht der vielseitigen Verwendung des Buches verständlich.

A. Klemenc-Wien.

**Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe.** Herausgegeben von L. Zechmeister, Pasadena. 7. Band. Mit 12 Abb. im Text. VII, 330 S. 1950. S 240,—, DM 50,40, sfr. 52,—, \$ 12,—, £4/6/-; geb. S 255,—, DM 53,70, sfr. 55,50, \$ 12,80, £4/12/-. 1950. 8. Band. Mit 47 Abb. im Text. XI, 400 S. 1951. S 336,—, DM 67,—, sfr. 68,80, \$ 16,—, £5/14/6; geb. S 350,—, DM 70,50, sfr. 72,20, \$ 16,80, £6/-/6. Wien: Springer-Verlag.

Die wohlgesehene Sammlung verfolgt in den beiden neuesten Bänden wieder ein doppeltes Ziel, nämlich, einerseits den Fachkollegen einen instruktiven Überblick über solche Gebiete der Chemie organischer Naturstoffe zu geben, die in letzter Zeit ausgedehnte Bearbeitung erfahren haben, andererseits einführend auf neue Forschungsrichtungen hinzuweisen, die erst am Anfang ihrer Entwicklung stehen. Dementsprechend sind die Beiträge nicht einheitlich, was ihren Umfang betrifft; wir finden Kapitel von allgemeinerer Bedeutung neben solchen hochspeziellen Inhalts und je nach den Gegebenheiten umfassen die einzelnen Berichte 80 Seiten oder nur einen Bruchteil davon, sind oftmals über 200 Literaturstellen verarbeitet, dann wieder nur ein paar Dutzend.

Im einzelnen bringt der 7. Band Abhandlungen über: Die Konstitution der Triterpene (*Jeger*, Zürich), Konstitution, Konfiguration und Synthese digitaloider Aglykone und Glykoside (*Heusser*, Zürich), Thyroxin und verwandte Verbindungen (*Niemann*, Pasadena), Penicillin und seine Stellung in den Naturwissenschaften (*Cook*, Nutfield), die Sennoside A und B, die aktiven Wirkstoffe der Senna (*Stoll* und *Becker*, Basel) und über neuere Entwicklungen in der Chemie der Antikörper (*Williams*, Madison); Band 8 behandelt die Feinstruktur der Cellulose (*Frey-Wyssling* und *Mühlethaler*, Zürich), die Bakteriendextrane (*Stacey* und *Ricketts*, Birmingham), die Zuckerphosphate (*Leloir*, Buenos Aires), die Nucleotide (*Kenner*, Cambridge),

die Veilchenriechstoffe (*Schinz*, Zürich), die Flechtenstoffe (*Asahina*, Tokio), Lupinenalkaloide (*Galimovsky*, Wien), Brechwurzelalkaloide (*Pailer*, Wien), Studien an kristallinen Aminosäuren und Peptiden mittels Röntgenstrahlenbrechung (*Corey*, Pasadena) und Enzym-Chromatographie (*Zechmeister*, Pasadena, und *Rohdewald*, Bonn).

Diese abwechslungsreichen Zusammenstellungen bieten, wie unmittelbar ersichtlich, für jeden, der dem Gebiete nahesteht, eine Fülle von wertvoller Information aus berufener Feder und reiche Anregungen für eigene Arbeit. Die Ausführungen sind durchwegs auf hohem Niveau, objektiv, doch kritisch, und von jenem Maße an Vollständigkeit, das man vernünftigerweise noch wünschen kann und das durch die gute Zirkulation wenigstens der wichtigeren Zeitschriften wieder möglich gemacht wird.

Die traditionelle Gemischtsprachigkeit des Registers kompliziert wieder dessen Benutzung; man könnte leicht davon abgehen. Die sorgfältige Ausstattung der Serie rechtfertigt einen Preis, der relativ höher liegt als für derartige Werke solchen Umfanges sonst üblich ist. *F. Kuffner*-Wien.

**Handbuch der anorganischen präparativen Chemie.** Unter Mitarbeit zahlreicher Fachleute herausgegeben von Prof. Dr. *Georg Brauer*. 1. Lfg. Mit 116 Abb., 160 S. 1951, 2. Lfg. Mit 36 Abb., 160 S. 1951. Stuttgart: Ferd. Enke. Je DM 21,—.

Zur Lösung experimenteller Probleme der anorganischen Chemie steht ein neues Werk zur Verfügung, das in Lieferungen erscheint. Der geplante Aufbau ist im großen folgender: Im I. Kapitel werden allgemeine präparative Verfahren beschrieben, im II. Kapitel die Herstellung der Elemente und ihrer Verbindungen, im III. Kapitel die Darstellung spezieller Stoffgruppen.

Die erste Lieferung umfaßt außer dem Kapitel I, für das *P. W. Schenk* und der Herausgeber *W. Brauer* selbst zeichnen, noch den Wasserstoff, das Deuterium, das Wasser, das Wasserstoffperoxyd und einen Teil der Fluorverbindungen. In diesem ersten Kapitel wird eine subjektive Auswahl von Hilfsmitteln und Methoden für das anorganische präparative Arbeiten behandelt, wobei aus den speziellen späteren Abschnitten Standardmethoden und Verfahren ausgesondert und zusammengefaßt wurden, die allgemeiner anwendbar sind. Dabei wird auch auf verschiedene experimentelle Kunstgriffe der Laboratoriumspraxis Bedacht genommen. Um eine Vorstellung über den Inhalt dieses Abschnittes zu geben, sei erwähnt, daß Gegenstand der Beschreibung vor allem Apparaturen, Materialien, Lösungsmittel, Quecksilber, Dichtungs- und Schmiermittel, Arbeitstechnik bei veränderlichen und bei konstanten Temperaturen, Temperaturmessung, Hochvakuum, Luftausschluß, Gase, elektrische Entladungen, Reinigungsmethoden und Pulverreaktionen sind. Eine erschöpfende Darstellung aller bekannten Methoden und Hilfsmittel wird nicht beabsichtigt, doch zeigt die Auswahl, daß sie von berufenen Anorganikern getroffen wurde. Die Darstellung ist einfach, knapp und klar und demgemäß leicht verständlich. Dasselbe gilt von den zahlreichen Strichzeichnungen. Man findet für die allermeisten Zwecke der präparativen anorganischen Chemie geeignete Geräte und Apparaturen, ob man nun unter Luftausschluß filtrieren, in einer Vakuumkugelmühle mahlen, mit verflüssigten Gasen als Lösungsmittel arbeiten, hohe oder tiefe Temperaturen herstellen will usw. Dem Anfänger oder dem Chemiker, der nur einmal für einen bestimmten Zweck sich einer solchen Technik bedienen muß, wird einerseits eine Vorstellung der gegebenen Möglichkeiten geboten, andererseits viel mühevolleres Suchen und die Qual der Wahl weitgehend erspart.

Das Kapitel II hat zwei Dutzend Autoren. Die Anordnung der Elemente folgt dem Periodensystem. Eine sehr große Zahl einfacher und komplizierterer Verbindungen aller in der Natur in wägbaren Mengen vorkommenden Elemente wird darin behandelt. Der Text der zuletzt erschienenen zweiten Lieferung wird bei den Selenverbindungen unterbrochen. Knappheit und Klarheit der Darstellung sind auch in diesem Abschnitt gewahrt.

Nach der Ankündigung soll das Gesamtwerk in etwa acht Lieferungen zu je 160 Seiten in kurzen Abständen veröffentlicht werden und bis zum Sommer 1952 abgeschlossen vorliegen. Es stellt gewiß eine erfreuliche und für das anorganische Laboratorium unentbehrliche Neuerscheinung der deutschen chemischen Literatur dar.

F. Hecht-Wien.

**Ernst Riesenfeld: Lehrbuch der anorganischen Chemie.** 5., stark vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 90 Abb. und 117 Tabellen, XXIV, 718 S. Zürich: Rascher-Verlag. 1950. Geb. DM 47,50.

Die schon gelegentlich früherer Auflagen hervorgehobene Eigenart im Aufbau dieses weit verbreiteten und viel benützten Buches wurde, da sie sich offensichtlich bewährt hat, beibehalten. Sie ist charakterisiert durch die logische Einordnung theoretischer, physikalisch-chemischer und allgemein-chemischer Ausführungen an jene Stellen des Buches, wo solche Erklärungen erstmalig für das Verständnis des gebotenen Lehrstoffes nötig sind. Dies führt oftmals zur Unterteilung bestimmter Kapitel und zur Betrachtung von Eigenschaften und Erscheinungen aus verschiedener Blickrichtung je nach dem Zusammenhang der Darstellung. Es ist nicht zu leugnen, daß hierdurch für die Gewinnung universellen Wissens ebenso wertvolle Hilfen geboten werden, wie für die Erkenntnis der inneren Zusammenhänge des sich immer mehr ausweitenden Gesamtgebietes der anorganischen Chemie.

Durch eine Reihe von Änderungen und durch einige neue Kapitel über die Elektronentheorie der Valenz, die Atomverknüpfung durch Resonanz, die Zweiteilung des Atomkerns und über die Transurane sind die seit dem Erscheinen früherer Auflagen neu gewonnenen Ergebnisse der Forschung berücksichtigt. Die Abgrenzung etwa noch aufzunehmender physikalisch-chemischer Probleme wird für jeden Verfasser eines Lehrbuches der anorganischen Chemie eine der am schwersten zu lösenden Fragen bleiben. Es mag aber doch die Anregung erlaubt sein, durch ausführlichere Erörterung solcher Kapitel, z. B. der Redoxsysteme und ähnlicher physikalisch-chemischer Grundlagen den Ablauf von Reaktion und das chemische Verhalten der Stoffe dem Verständnis näher zu bringen.

Ohne damit den hohen Wert des Buches irgendwie schmälern zu wollen, sei auch auf einen sinnstörenden Druckfehler auf Seite 292 hingewiesen, wo im letzten Absatz erwähnt wird, daß Kohlendioxyd-(statt Kohlenoxyd-) Luftgemische durch Zündung zur Explosion gebracht werden können. —

Das Buch bedarf im übrigen keiner Empfehlung, sondern es ist Anlaß, dem Autor für seine hervorragende Leistung den Dank aller auszusprechen.

M. K. Zacherl-Wien.

## Abkürzungen

## Abbreviations

## Abréviations

|                                |                                                                     |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Amer. J. Physiol.              | American Journal of Physiology                                      |
| Analyst                        | The Analyst                                                         |
| Analyt. Chemistry              | Analytical Chemistry                                                |
| Analyt. Chim. Acta             | Analytica Chimica Acta                                              |
| Ann. Chem.                     | Liebig's Annalen der Chemie                                         |
| Ann. chim.                     | Annales de chimie                                                   |
| Ann. Physik                    | Annalen der Physik                                                  |
| Ann. physique                  | Annales de physique                                                 |
| Arch. Pharmaz.                 | Archiv der Pharmazie                                                |
| Arch. Physiol.                 | Archiv für Physiologie                                              |
| Arch. sci. phys. nat.          | Archives des sciences physiques et naturelles                       |
| Ark. Kemi, Mineral. Geol.      | Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi                              |
| Atti r. accad. Lincei          | Atti della Reale Accademia dei Lincei                               |
| Ber. dtsch. chem. Ges.         | Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft                      |
| Biochemic. J.                  | Biochemical Journal                                                 |
| Biochem. Z.                    | Biochemische Zeitschrift                                            |
| Bull. soc. chim. France        | Bulletin de la société de chimie de France                          |
| CaEN                           | Chemical and Engineering News                                       |
| Chem. Abstr.                   | Chemical Abstracts                                                  |
| Chem. Ind.                     | Die Chemische Industrie                                             |
| Chem. Weekbl.                  | Chemisch Weekblad                                                   |
| Chem. Zbl.                     | Chemisches Zentralblatt                                             |
| Chem.-Ztg.                     | Chemiker-Zeitung                                                    |
| C. r. acad. sci., Paris        | Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences |
| Helv. Chim. Acta               | Helvetica Chimica Acta                                              |
| Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. | Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition            |
| J. Amer. Chem. Soc.            | Journal of the American Chemical Society                            |
| J. Biol. Chem.                 | Journal of Biological Chemistry                                     |
| J. Chem. Education             | Journal of Chemical Education                                       |
| J. Chem. Soc. London           | Journal of the Chemical Society London                              |
| J. Clin. Investigation         | Journal of Clinical Investigation                                   |
| J. phys. chim.                 | Journal de physique et de chimie                                    |
| J. Physical Chem.              | Journal of Physical Chemistry                                       |
| J. Physiol.                    | Journal of Physiology                                               |
| J. prakt. Chem.                | Journal für praktische Chemie                                       |
| J. Soc. Chem. Ind.             | Journal of the Society of Chemical Industry                         |
| Kolloid-Beih.                  | Kolloid-Beihefte                                                    |
| Kolloid-Z.                     | Kolloid-Zeitschrift                                                 |

|                            |                                                |
|----------------------------|------------------------------------------------|
| Mikrochem.                 | Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta    |
| Monatsh. Chem.             | Monatshefte für Chemie                         |
| Nature                     | Nature (London)                                |
| Naturwiss.                 | Die Naturwissenschaften                        |
| Pharmaz. Zentralhalle      | Pharmazeutische Zentralhalle                   |
| Physikal. Z.               | Physikalische Zeitschrift                      |
| Proceed. Royal Soc. London | Proceedings of the Royal Society of London     |
| Rec. trav. chim. Pays-Bas  | Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas     |
| Science                    | Science                                        |
| Trans. Royal Soc. London   | Transactions of the Royal Society of London    |
| Z. analyt. Chem.           | Zeitschrift für analytische Chemie             |
| Z. angew. Chem.            | Zeitschrift für angewandte Chemie (Die Chemie) |
| Z. anorg. Chem.            | Zeitschrift für anorganische Chemie            |
| Z. Kristallogr.            | Zeitschrift für Kristallographie               |
| Z. Physik                  | Zeitschrift für Physik                         |
| Z. physik. Chem.           | Zeitschrift für physikalische Chemie           |
| Z. physiol. Chem.          | Zeitschrift für physiologische Chemie          |

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.